

На правах рукописи

Окишев Константин Юрьевич

**ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
И СТРУКТУРА ФАЗ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 01.04.07 — «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Челябинск

2013

Диссертация выполнена на кафедре физического металловедения и физики твёрдого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Научный консультант — профессор, доктор физико-математических наук Мирзаев Джалал Аминович.

Официальные оппоненты:

Сагарадзе Виктор Владимирович, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, заведующий отделом материаловедения, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук;

Капуткина Людмила Михайловна, профессор, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры пластической деформации специальных сплавов, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“»;

Бескачко Валерий Петрович, профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой общей и теоретической физики, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет».

Защита состоится 19 июня 2013 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета; тел. (351) 267-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «\_\_» мая 2013 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



А.В.Роцин

**Актуальность проблемы.** Фазовые и структурные превращения в сплавах железа традиционно являются одной из важнейших проблем физики твёрдого тела и материаловедения. Это обусловлено как многими особенностями самого железа — элемента, обладающего ферромагнитными свойствами, полиморфизмом, большим разнообразием протекающих в нём и его сплавах превращений и формирующихся в их результате структур, так и практической важностью этих сплавов — сталей и чугунов — как одного из самых распространённых в технике материалов.

За прошедшие десятилетия работами металлочедов и металлофизиков мира был заложен фундамент теории превращения переохлаждённой  $\gamma$ -фазы (аустенита) по различным механизмам, выяснены качественные и отчасти количественные кинетические законы, кристаллическая структура и структурные формы продуктов превращения и т.п., накоплен огромный экспериментальный материал. В последние полтора десятилетия повысился интерес к созданию эмпирических и полуэмпирических методов компьютерного расчёта кинетики превращений, протекающих в сталях при различных условиях термической обработки, которые начинают применяться и в реальной промышленной практике. В основном эти методы заключаются в создании на основе существующих теорий моделей образования тех или иных структур, подборе параметров этих моделей (зачастую довольно многочисленных) на основе эмпирических данных или термодинамических расчётов, и последующем расчёте хода превращений в реальном цикле термической обработки при помощи численных методов, что сравнительно легко реализуемо с использованием современной компьютерной техники.

В то же время методам аналитического решения задач кинетической теории фазовых превращений внимания уделяется меньше, и ряд вопросов требуют дополнительной разработки. В их числе можно указать, в частности: истинную роль работы зарождения в определении общей кинетики превращения; развитие превращения в условиях исчерпания мест зарождения при различном характере роста новой фазы; взаимосвязь кинетики превращения при постоянной и переменной температуре (непрерывном охлаждении); взаимосвязь специфики строения пакетных структур мартенсита и бейнита и кинетики их формирования; причину незавершения мартенситного превращения; факторы, определяющие кинетику бейнитного превращения, и др.

Другой особенностью современной физики твёрдого тела является бурный рост числа работ, посвящённых моделированию структуры фаз «из первых принципов». Эти методы позволяют получать уникальную информацию об особенностях локальной атомной структуры и энергиях различных реальных и гипотетических состояний. Эти новые данные дают основу для построения термодинамических моделей, описывающих свойства фаз, на основе реальной, а не предположительной, информации о конфигурациях атомов и дефектов решётки и энергиях их взаимодействий.

Целями данной работы являются, во-первых, попытка заполнить упомянутые пробелы в кинетической теории превращений в сплавах железа и получить физически обоснованные аналитические решения для расчёта диаграмм превращений переохлаждённой  $\gamma$ -фазы, а во-вторых, анализ структуры и термодинамики некоторых фаз в этих сплавах на основе появившейся в последние годы новой информации.

**Задачи исследования.** Конкретно в работе поставлены следующие задачи.

1. Рассмотреть кинетику диффузионных превращений переохлаждённой  $\gamma$ -фазы (образования феррита и перлита) с учётом эффектов истощения мест зарождения. Получить аналитические выражения, описывающие развитие превращения в изотермических условиях в зависимости от температуры и времени, а также зависимость кинетических параметров от содержания углерода и основных элементов замещения.

2. Распространить разработанный подход на случай непрерывного охлаждения и получить точные и приближённые аналитические решения для неизотермических условий. Продемонстрировать возможность использования этих решений для расчёта критических скоростей закалки, термокинетических диаграмм превращения.

3. Разработать кинетическую теорию низкотемпературных, не завершающихся в изотермических условиях превращений (мартенситного и бейнитного) на основе представлений о том, что превращение останавливается вследствие изменения состояния исходной фазы в ходе превращения, а также с учётом особенностей иерархической пакетной структуры продуктов таких превращений.

4. Использовать разработанные подходы для превращений в высокоуглеродистых сплавах, не переходящих при нагреве в однофазное аустенитное состояние, на примере практически важной системы Fe–Cr–C. Для этого разработать методику количественного расчёта степени растворения карбидной фазы в зависимости от температуры и времени выдержки, а также определить зависимость кинетических параметров перлитного превращения от состава аустенита.

5. Рассмотреть возможные причины наблюдаемых в эксперименте изменений ближайшего окружения атомов в цементите сталей при термической обработке, обусловленные изменением положения атомов углерода или возникновением неупорядоченных дефектов в железной подрешётке.

6. Рассмотреть термодинамику взаимодействия атомов водорода в  $\alpha$ -железе с примесными атомами замещения и вакансиями при непосредственном учёте появившихся в последние годы результатов первопринципных расчётов, позволивших выяснить ранее неизвестные локальные особенности такого взаимодействия. Оценить влияние примесей на растворимость водорода и влияния водорода на равновесную концентрацию вакансий.

7. Рассмотреть строение межфазных границ феррит/цементит, возможные положения атомов водорода и теорию захвата водорода межфазной границей, сделать количественные оценки поглощения водорода межфазными границами.

### **Основные результаты работы, выносимые на защиту.**

1. Кинетическая теория диффузионного превращения аустенита в сплавах железа, в основе которой лежит выявленный эффект практической независимости энергии активации превращения от температуры (вероятно, обусловленный малой величиной работы зарождения).

2. Зависимость кинетических параметров теории от концентрации углерода и основных элементов замещения, позволяющая рассчитывать диаграммы изотермического распада аустенита в сплавах разного состава.

3. Основанные на указанной теории точные и приближённые решения задачи о развитии превращения в ходе непрерывного охлаждения с постоянной скоростью в двух вариантах: основанном на интеграле Шейля–Штейнберга и на прямом интегрировании уравнения Аврами.

4. Новая теория превращения в условиях исчерпания мест зарождения, соответствующая реально наблюдаемым микроструктурным особенностям, и метод нахождения её параметров из экспериментальных данных.

5. Теория образования пакетных структур мартенсита и бейнита, выявляющая взаимосвязь иерархии их строения и кинетики образования.

6. Кинетические теории изотермического образования мартенсита и бейнита, основанные на положении, что причиной остановки реакции является изменение состояния исходной фазы, позволяющие рассчитывать диаграммы изотермического превращения.

7. Модель кинетики растворения карбидов при аустенитизации высокоуглеродистых сплавов железа и зависимость её параметров от химического состава для сплавов Fe–Cr–C. Зависимость параметров теории перлитного превращения от химического состава аустенита для сплавов этой системы.

8. Кристаллогеометрическая модель возможных положений атомов углерода в решётке цементита и изменения ближайшего окружения атомов при переходах между этими позициями. Нашедшая экспериментальное подтверждение модель дефекта упаковки в цементите.

9. Термодинамические модели взаимодействия атомов водорода в  $\alpha$ -железе с точечными дефектами (примесями замещения и вакансиями), прямо включающие в себя результаты первопринципных расчётов. Оценки энергий взаимодействия, влияния примесей на растворимость водорода и водорода на равновесную концентрацию вакансий.

10. Кристаллогеометрическая модель возможного размещения атомов водорода на межфазной границе феррит/цементит в случае соблюдения ориентационных соотношений Багаряцкого, оценки на основе имеющихся экспериментальных данных плотности заполнения границ и их эффективности как центров захвата атомов водорода.

**Научная и практическая значимость полученных результатов.** В работе представлен новый вариант кинетической теории фазовых превращений в сплавах железа, для многих важных случаев найдены аналитические решения задачи о развитии превращения в зависимости от температуры и времени, определены концентрационные зависимости параметров. Показаны возможности учё-

та данных, получаемых при первопринципных расчётах, при термодинамическом описании фаз в сплавах железа. Результаты работы могут быть использованы для расчёта кинетики превращения в промышленных сплавах при их термической обработке, а также при дальнейшем совершенствовании методов их теоретического описания и математического моделирования.

**Личный вклад соискателя.** Все приведённые в диссертации теоретические выкладки, анализ экспериментальных данных и формулировка выводов проводились лично соискателем или при его непосредственном участии. Использованные экспериментальные данные преимущественно заимствованы из опубликованных источников; небольшая их часть получена лично соискателем. В диссертации частично использованы результаты, полученные студентами в ходе выполнения выпускных работ под руководством соискателя. Большое влияние на постановку проблем и помощь в их решении оказывал научный консультант диссертации проф. Д.А.Мирзаев.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на:

— Международной конференции по мартенситу памяти Г.В.Курдюмова «KUMICOM'99» (Москва, 1999);

— Международной конференции по мартенситным превращениям «ICOMAT-2002» (Хельсинки, 2002);

— II–VI Школах-семинарах «Фазовые и структурные превращения в сталях» (Магнитогорск, 2001–2008);

— XIV, XV, XVI, XVII и XXI Уральских школах металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Ижевск, 1998; Екатеринбург, 2000; Уфа, 2002; Киров, 2004; Магнитогорск, 2012);

— I, V, VII Уральских школах-семинарах металлургов-молодых учёных (Екатеринбург, 1999, 2003, 2006);

— XVII и XVIII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Казань, 2009; Самара, 2011);

— X Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов» (Курган, 2010 г.);

— VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2011);

— конференции «Thermodynamics 2011» (Афины, 2011);

— международном семинаре «Ab initio Description of Iron and Steel: Thermodynamics and Kinetics» (Германия, 2012);

— ежегодных научно-технических конференциях Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, 1998–2012 гг.).

**Публикации по теме работы.** Результаты работы опубликованы в 1 коллективной монографии и 25 статьях в изданиях из списка ВАК; перечень публикаций приведён в конце автореферата.

**Поддержка работы.** Исследования, результаты которых представлены в диссертации, проводились в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ и поддерживались грантами Президента РФ, Россий-

ского фонда фундаментальных исследований, грантами поддержки ведущих научных школ, федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы».

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 452 наименований. Работа изложена на 296 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Температура термодинамического равновесия высокотемпературной ГЦК ( $\gamma$ , аустенит) и низкотемпературной ОЦК ( $\alpha$ , феррит) фаз в чистом железе составляет 911 °С. Элементы замещения и внедрения изменяют величину этой температуры; в частности, углерод понижает её и приводит к появлению эвтектоидного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  при 727 °С. В углеродсодержащих сплавах превращение переохлаждённого аустенита выше 500...550 °С, когда скорость диффузии в подрешётке замещения ещё довольно высока, происходит нормальным (диффузионным) путём, то есть за счёт термически активируемого перехода отдельных атомов через межфазную границу. Образованию эвтектоида (перлита) может предшествовать выделение избыточного феррита в доэвтектоидных сталях и вторичных карбидов в заэвтектоидных. При более низких температурах характер перестройки решётки и релаксационных процессов меняется, и преобразование гранцентрированной решётки в объёмноцентрированную происходит сдвиговым бездиффузионным путём. Однако превращение и в этом случае может сопровождаться диффузией углерода (бейнитное превращение); в отсутствие диффузии углерода переход называется мартенситным. Превращение переохлаждённого аустенита является одним из важнейших фазовых превращений в металлических сплавах, в частности, потому, что именно оно формирует структуру и свойства сталей. В работе рассмотрены некоторые аспекты кинетики превращения по каждой из перечисленных ступеней.

Кинетика изотермического фазового превращения в твёрдом состоянии обычно описывается уравнением Аврами (Колмогорова, Джонсона–Мейля)

$$f = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где  $f$  — доля превращённого объёма,  $t$  — время реакции, а  $K$  и  $n$  — постоянные коэффициенты. Коэффициент  $K$  в уравнении Аврами (1) представляет собой некоторую комбинацию скоростей зарождения и роста частиц, а коэффициент  $n$  учитывает «мерность» роста, а также возможную временную зависимость указанных скоростей. В простейшем случае, когда зарождение частиц происходит однородно по объёму образца, скорости зарождения  $I$  и роста  $\omega$  постоянны, и рост происходит изотропно, по А.Н. Колмогорову

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I \omega^3 t^4\right). \quad (2)$$

Экспонента в (1) и (2) появляется в результате учёта столкновений растущих частиц. Коэффициенты  $K$  и  $n$  можно найти, перестроив экспериментальные данные в осях  $y = \ln(-\ln(1-f))$ ,  $x = \ln t$ , поскольку

$$\ln(-\ln(1-f)) = \ln K + n \ln t. \quad (3)$$

Ещё давно было замечено, что удобным объектом для рассмотрения кинетики превращений являются бинарные сплавы Fe–9%Cr<sup>1</sup>, поскольку на диаграмме состояния системы Fe–Cr в районе этой концентрации соприкасаются граничные линии  $\gamma/\gamma+\alpha$  и  $\alpha/\alpha+\gamma$ , то есть исчезает двухфазная область. Превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$  в таких сплавах не может сопровождаться перераспределением компонентов и потому не осложняется диффузией как при нормальном, так и при мартенситном характере роста.

Для анализа мы использовали данные четырёх работ, полученные магнитометрическим [1–3] и дилатометрическим [4] методами; изученные в них сплавы незначительно отличались содержанием хрома (8,5...9,6%) и углерода (0,003...0,09%). В большинстве случаев экспериментальные графики демонстрировали особенность, показанную на рис. 1, а: будучи перестроены в двойных логарифмических координатах, они имели чёткий излом, при котором значения  $n$  и  $K$  изменялись, в большинстве случаев от  $n \approx 4$  к  $n \approx 1$ . При этом по микроструктуре видно, что приблизительно к этому моменту границы зёрен исходного аустенита оказываются почти полностью покрыты слоем новой фазы — феррита (рис. 1, б, в). Это соответствует ситуации исчерпания мест зарождения: после завершения формирования сетки процесс зарождения практически прекращается, и дальнейшее развитие превращения идёт в основном за счёт роста

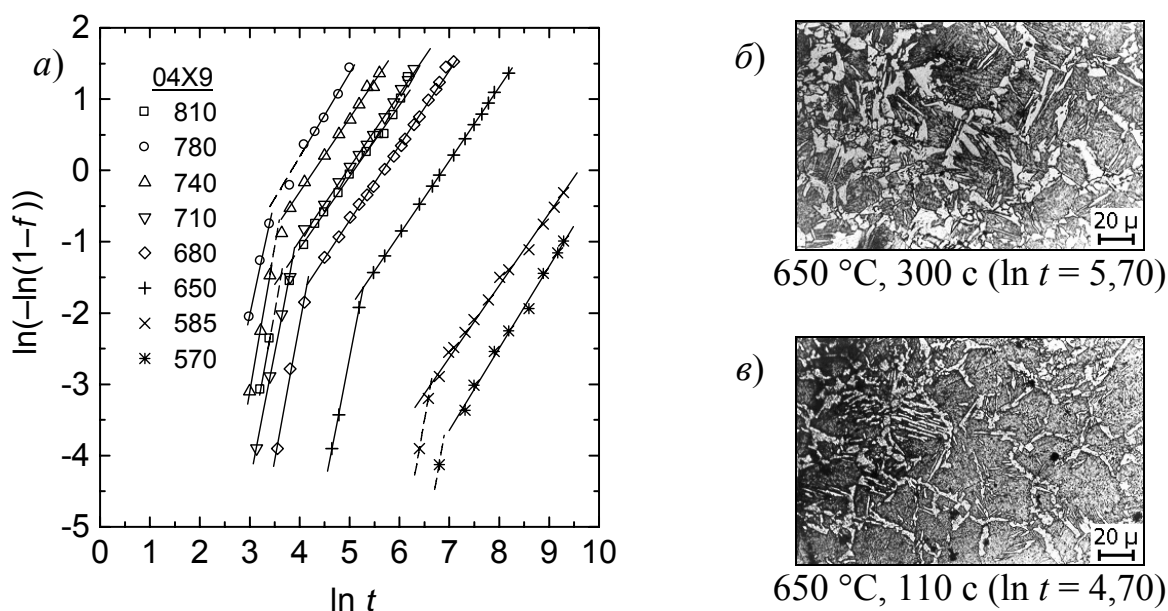


Рис. 1. Зависимости  $\ln(-\ln(1-f))$  от  $\ln t$  для сплава Fe–9,24%Cr–0,04%С (04X9 [3]) (а; указаны температуры превращения в градусах Цельсия) и микроструктура сплава после частичного превращения при 650 °С (б, в)

<sup>1</sup> Здесь и далее все концентрации выражаются в массовых процентах, если не оговорено иное.



уже имеющихся кристаллов феррита. По Дж. Кану [5] превращение в таких условиях описывается сложным выражением, которое при малых временах ( $t \rightarrow 0$ ), когда зарождение ещё продолжается, можно привести к виду

$$f \approx 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I \omega^3 t^4\right), \quad (4)$$

тогда как при  $t \rightarrow \infty$

$$f \approx 1 - \exp\left(-2 \frac{S}{V} \omega t\right), \quad (5)$$

где  $S$  и  $V$  — площадь граней и объём зерна.

Скорость зарождения в классической теории [5] описывается выражением

$$I = N \nu \exp\left(-\frac{U + W}{RT}\right), \quad (6)$$

где  $N$  — число потенциальных мест зарождения в единице объёма,  $\nu$  — константа с размерностью частоты,  $U$  — энергия активации перехода атомов через межфазную границу, а  $W$  — работа образования критического зародыша. Последняя при нормальных превращениях равна

$$W = N_0 \frac{K_f V_m^2 \sigma^3}{\Delta G^2}, \quad (7)$$

где  $\Delta G$  — разность свободных энергий исходной и образующейся фаз,  $\sigma$  — эффективная поверхностная энергия зародыша,  $V_m$  — молярный объём, а коэффициент  $K_f$  зависит от формы критического зародыша; число Авогадро  $N_0$  появляется потому, что в (6) расчёт сделан на 1 моль. Скорость же нормального бездиффузионного роста равна [6]

$$\omega = M_0 \cdot \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (8)$$

где  $M_0$  — постоянный коэффициент, а слагаемое  $\Delta G_s$ , введённое Хиллертом [7], отражает сопротивление кристалла движению межфазной границы, создаваемое прежде всего примесями внедрения и дефектами кристаллической решётки. Строго говоря, у некоторых авторов в предэкспоненциальный множитель в выражении для  $I$  тоже вводится разность свободных энергий в той или иной степени. Если принять, что он пропорционален  $(\Delta G - \Delta G_s)/RT$ , то, отложив значе-

ния  $y = \ln\left(\frac{t(f)}{(-\ln(1-f))^{1/n}} \cdot \frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s}\right)$  в зависимости от обратной температуры,

можно найти энергию активации превращения. Пример таких графиков приведён на рис. 2. Видно, что они линейны и практически параллельны как для ранней, так и для поздней стадии превращения. Во втором случае это прямо следует из формулы (8), поскольку после исчерпания коэффициент  $K$  пропорционален  $\omega$ . Но для ранних стадий, когда исчерпание ещё не наступило, энергия активации равна  $U + W/4$ , и должна была бы проявляться значительная нелиней-

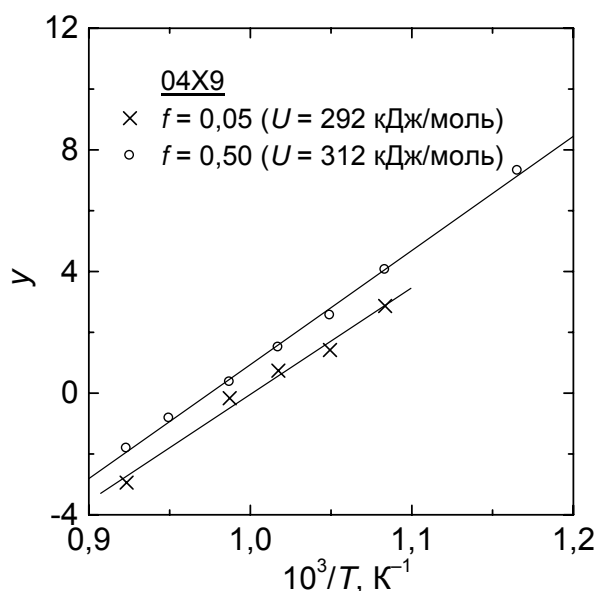


Рис. 2. Определение энергии активации превращения в сплаве 04X9

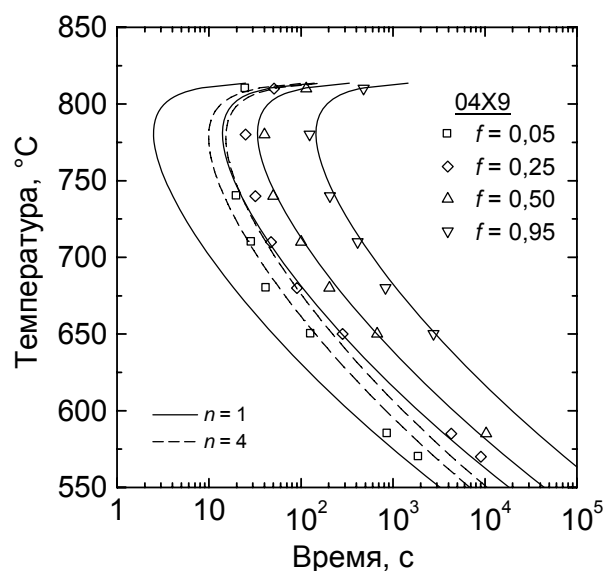


Рис. 3. Расчётная и экспериментальная диаграммы изотермического образования феррита в сплаве 04X9

ность, обусловленная сильной температурной зависимостью  $W$ . Отсутствие такой нелинейности можно интерпретировать как следствие малости  $W$  по сравнению с  $U$ . Вывод об очень малой величине работы зарождения на примере иных сплавов железа делается и в некоторых других работах [8]. По-видимому, величиной  $W$  на практике можно пренебрегать — во всяком случае, пока речь идёт о расчёте общей кинетики превращения. Тогда формулы (4) и (5) можно преобразовать к единому виду:

$$t(f) = C_t (-\ln(1-f))^{1/n} \cdot \frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s} \cdot \exp\left(+\frac{U}{RT}\right). \quad (9)$$

На рис. 3 представлена диаграмма изотермического образования феррита, рассчитанная при помощи этого уравнения. Она хорошо согласуется с экспериментальными данными, если для начальных и конечных этапов превращения использовать свой набор значений  $n$  и  $C_t$ .

Можно показать, что другие типы диффузионных превращений могут быть описаны сходными уравнениями, в которые разность свободных энергий входит в различных степенях  $m$ :

$$t(f) = C_t (-\ln(1-f))^{1/n} \left(\frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s}\right)^m \exp\left(+\frac{U}{RT}\right). \quad (10)$$

Например, формуле Зинера–Хиллerta для диффузионного роста феррита в случае, когда фигуративная точка лежит вдали от границ двухфазной области, можно придать схожую форму с  $m=2$ . Теории роста перлита дают  $m=2$ , если рост контролируется объёмной диффузией углерода, и  $m=3$ , если диффузией по межфазной границе. Поскольку интервал температур диффузионного превращения сравнительно узок, то разность свободных энергий  $\Delta G$  можно счи-

тать в этом интервале приблизительно линейной:  $\Delta G - \Delta G_s \approx \Delta S \cdot (T_s - T)$ , где  $T_s$  — температура, ниже которой становится возможным протекание данного превращения, и заменить  $\Delta G - \Delta G_s$  на  $T - T_s$ :

$$t(f) = (-\ln(1 - f))^{1/n} \frac{1}{C} \left( \frac{T}{T_s - T} \right)^m \exp\left( + \frac{U}{RT} \right) \quad (11)$$

или

$$K^{1/n} = C \left( \frac{T_s - T}{T} \right)^m \exp\left( - \frac{U}{RT} \right). \quad (12)$$

Таким образом, возникает пять параметров, два из которых — показатель  $n$  и константа  $C$  — определяют развитие превращения при постоянной температуре, а три — температура  $T_s$ , показатель  $m$  и энергия активации  $U$  — форму С-образной кривой. Если диаграмма изотермического распада для данного сплава известна, то эти параметры легко определить. Действительно, температура  $T_s$  по своему смыслу есть верхняя горизонтальная асимптота С-образной кривой превращения. Среднее значение показателя  $n$  можно найти по расстоянию между линиями условного начала и конца превращения:

$$n = \frac{\lg(-\ln(1 - f_2)) - \lg(-\ln(1 - f_1))}{\lg t_2 - \lg t_1} = \frac{2,6611}{\lg t_{0,99} - \lg t_{0,01}}. \quad (13)$$

то есть по «ширине» диаграммы превращения. Что касается показателя  $m$  и энергии активации  $U$ , то путём дифференцирования (12) нетрудно показать, что они связаны с температурой  $T_s$  и температурой «носа» С-образной кривой  $T_m$  простым соотношением

$$\frac{U}{m} = R \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_s} \right)^{-1}, \quad (14)$$

так что если  $m$  для данного вида превращения считать известным, то энергия активации определяется однозначно. Определить величину энергии активации, не задаваясь определённым значением  $m$ , можно и иначе [4]: если перестроить диаграмму изотермического распада в координатах  $1/T - \ln t$ , то асимптота полученной кривой при низких температурах будет иметь наклон  $-U/R$ . После этого соотношение (14) позволит найти и величину  $m$ . К сожалению, нижняя ветвь С-образной кривой часто не бывает известна на достаточном протяжении (например, если она перекрывается кривой бейнитного превращения), и тогда этот метод использовать нельзя. Наконец, последнюю константу  $C$  можно найти, подставив время достижения любой степени превращения  $f$  при какой-либо температуре, например, при  $T_m$ . Таким образом мы получаем набор параметров, с помощью которого можно воспроизвести всю диаграмму распада.

Как уже было сказано, модель с постоянным авраамиевским показателем  $n$  (1) является самым простым приближением, поскольку при исчерпании мест зарождения значение  $n$  в ходе превращения меняется. Однако обычно используемая модель исчерпания Дж. Кана [5] не вполне соответствует реальным мик-

роструктурным особенностям образования феррита. По Кану, частицы, зарождающиеся на границах, растут изотропно, сохраняя приблизительно сферическую форму. В действительности же наблюдается сравнительно быстрый рост зёрен феррита вдоль границ с образованием сплошной сетки, которая затем более медленно растёт к центру зерна (см. рис. 1, б, в). Поэтому проведём повторное рассмотрение задачи о кинетике превращения в условиях исчерпания.

Пусть зарождение частиц новой фазы происходит на гранях зёрен, после чего они начинают расти в плоскости грани в двух направлениях с постоянными скоростями  $\omega_x = \omega_y$  (рис. 4). Если число зародышей, образующихся на единицу площади поверхности грани зерна в единицу времени  $I_S$  также постоянно, то согласно уравнению Колмогорова доля площади границы, где превращение уже прошло, будет увеличиваться со временем по закону

$$f_S = 1 - \exp\left(-\int_0^t I_S d\tau \cdot \pi\omega_x^2(t-\tau)^2\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2 t^3\right), \quad (15)$$

где произведение  $I_S d\tau$  отражает число частиц, зародившихся в промежуток времени  $\tau \dots \tau + d\tau$ , а  $\pi\omega_x^2(t-\tau)^2$  — площадь, занимаемую каждой из этих частиц к моменту  $t$ .

Введём безразмерный параметр  $\eta = DS/V$ , где  $D$ ,  $S$  и  $V$  — средний поперечник, площадь поверхности и объём зерна (для кубооктаэдра Кельвина  $\eta = 6,70$ ). Далее будем считать, что от тех участков границы, которые претерпели превращение, начинается рост вглубь зерна по нормали к границе со скоростью  $\omega_z$ . Прирост превращённой площади граней в единице объёма за промежуток  $\tau \dots \tau + d\tau$  равен

$$\frac{\eta}{D} df_S = \frac{\eta}{D} \cdot \left. \frac{df_S}{dt} \right|_{t=\tau} \cdot d\tau = -\frac{\eta}{D} \pi I_S \omega_x^2 \tau^2 \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2 \tau^3\right) d\tau, \quad (16)$$

и к моменту  $t$  фронт превращения успеет пройти от этих участков вглубь зерна расстояние  $\omega_z(t-\tau)$ . Тогда доля превращённого объёма

$$f = 1 - \exp\left(-\int_{\tau=0}^{\tau=t} \frac{\eta}{D} df_S \cdot \omega_z(t-\tau)\right) =$$

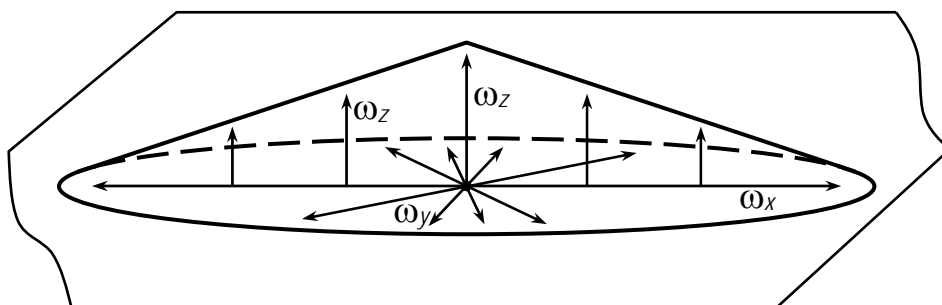


Рис. 4. Схема роста частицы, зародившейся на грани зерна

$$= 1 - \exp \left\{ -\beta_S \left[ \alpha_S t \left( 1 - \exp(-\alpha_S^3 t^3) \right) - \gamma \left( \frac{4}{3}, \alpha_S^3 t^3 \right) \right] \right\}, \quad (17)$$

где  $\alpha_S = \left( \frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2 \right)^{1/3}$ ,  $\beta_S = \frac{\eta}{D} \cdot \frac{\omega_z}{\alpha_S} = \frac{\eta \omega_z}{D(\pi I_S \omega_x^2)^{1/3}}$ , а  $\gamma(a, x) = \int_0^x e^{-y} y^{a-1} dy$  — не-

полная гамма-функция.

При малых временах ( $t \ll 1/\alpha_S$ ) вместо (17) получим

$$f \approx 1 - \exp \left( -\frac{1}{4} \cdot \beta_S \alpha_S^4 t^4 \right) = 1 - \exp \left( -\frac{\pi}{12} \cdot \frac{\eta}{D} \cdot I_S \omega_x^2 \omega_z t^4 \right). \quad (18)$$

Напротив, при  $t \gg 1/\alpha_S$

$$f \approx 1 - \exp \left( -\frac{\eta}{D} \omega_z t \right). \quad (19)$$

Таким образом, график функции (17) в двойных логарифмических координатах должен плавно менять свой наклон от  $n=4$  до  $n=1$ :

$$n = \frac{d \ln(-\ln(1 - f_V))}{d \ln t} = \left( 1 - \frac{\gamma(4/3, \alpha_S^3 t^3)}{\alpha_S t (1 - \exp(-\alpha_S^3 t^3))} \right)^{-1},$$

как и в теории Кана, а выражения (18) и (19) являются его асимптотами (рис. 5).

Аналогично можно рассмотреть зарождение на рёбрах зёрен, быстрый рост вдоль них со скоростью  $\omega_x$  и более медленный — в объём со скоростью  $\omega_z$ :

$$f = 1 - \exp \left\{ -\beta_L \left[ 1 - \exp(-\alpha_L^2 t^2) + \alpha_L^2 t^2 - \alpha_L t \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\alpha_L t) \right] \right\}, \quad (20)$$

где  $\alpha_L = (I_L \omega_x)^{1/2}$ ,  $\beta_L = \frac{\pi}{3} \frac{L}{V} \left( \frac{\omega_z}{\alpha_L} \right)^2 = \frac{\pi \theta D \omega_z^2}{3 \eta V I_L \omega_x}$ , средний угол между двумя об-

разующими ребро гранями  $\psi = 2\pi/3$ , а  $\theta = LS/V$ , где  $L$  — длина рёбер зерна (для кубооктаэдра  $\theta = 85,2$ ). Это соответствует переходу от  $n=4$  к  $n=2$ .

В случае зарождения в вершинах зерна получаем

$$f = 1 - \exp \left\{ -\beta_N \left[ I_N^3 t^3 - 3I_N^2 t^2 + 6I_N t - 6(1 - \exp(-I_N t)) \right] \right\}, \quad (21)$$

где  $\beta_N = \frac{\pi N \omega_z^3}{3 V I_N^3}$ ,  $N$  — среднее число вершин зерна, а  $\Psi = \pi$  — средний телесный

угол, образуемый тремя сходящимися в вершине гранями. Это выражение совпадает с кановским с точностью до множителя  $1/4$ . Значение  $n$  меняется от 4 до 3.

В разработанной теории параметры  $\alpha$  и  $\beta$  имеют иной смысл, чем в теории Кана. Параметр  $\alpha$  с размерностью  $[c^{-1}]$  представляет собой комбинацию скорости гетерогенного зарождения на тех или иных участках границы (гранях, рёбрах или в вершинах) и скорости роста вдоль границы, а безразмерный параметр  $\beta$  пропорционален отношению скорости роста в объём зерна к этой эффектив-

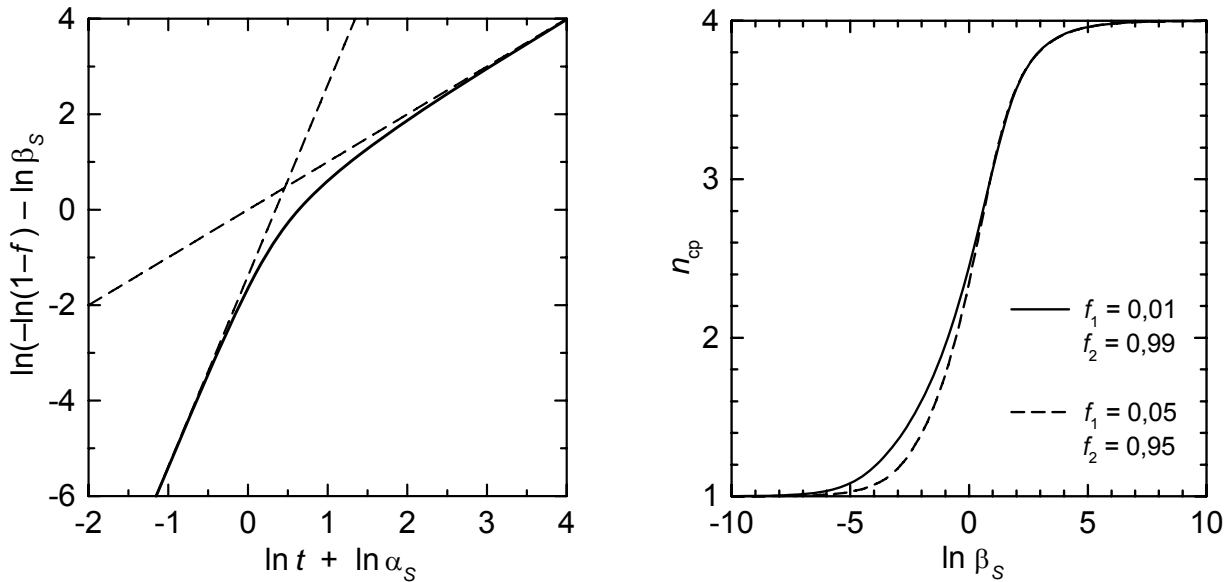


Рис. 5. Перестроенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость объёмной доли превращения от времени (17) и связь коэффициента  $\beta_S$  со средним значением показателя  $n$  (б)

ной скорости зарождения-роста на границе  $\alpha$ . Если скорости зарождения и роста подчиняются зависимости общего вида (12), то естественно ожидать, что для процессов, происходящих на границе и в объёме, параметры  $C$ ,  $m$  и особенно  $U$  будут различны. Обозначим их соответственно  $C_1$ ,  $m_1$ ,  $U_1$  и  $C_2$ ,  $m_2$ ,  $U_2$ :

$$\alpha_S = C_1 \left( \frac{T_s - T}{T} \right)^{m_1} \exp \left( -\frac{U_1}{RT} \right); \quad (22a)$$

$$\beta_S = \frac{C_2}{C_1} \left( \frac{T_s - T}{T} \right)^{m_2 - m_1} \exp \left( -\frac{U_2 - U_1}{RT} \right). \quad (22б)$$

При публикации экспериментальных диаграмм обычно ограничиваются линиями условного начала и конца превращения, которые позволяют определить не текущее, а лишь среднее значение  $n$  (13). Однако при заданных значениях  $f_1$  и  $f_2$  (например, 0,01 и 0,99) величина  $n_{cp}$  однозначно связана с  $\ln \beta_S$  (см. рис. 5, а); эта связь показана на рис. 5, б. Фактически реальная кривая превращения в двойных логарифмических координатах получается путём смещения «базовой» (соответствующей  $\alpha_S = \beta_S = 1$ ) на  $+\ln \beta_S$  вдоль оси  $y$  и на  $-\ln \alpha_S$  вдоль оси  $x$ . Это позволяет определить оба коэффициента  $\alpha_S$  и  $\beta_S$ , а затем по описанной выше процедуре — и коэффициенты  $C_1$ ,  $m_1$ ,  $U_1$  и  $C_2$ ,  $m_2$ ,  $U_2$ . Пример показан на рис. 6, а в табл. 1 приведены значения коэффициентов для трёх сплавов с разным содержанием углерода и хрома (экспериментальные данные по [9]). Видно, что энергии активации  $U_1$  и  $U_2$  действительно оказываются близки к энергиям активации соответственно зернограничной и объёмной диффузии (самодиффузии для безуглеродистого сплава, диффузии углерода для углеродистой стали и диффузии хрома для высокохромистой стали).

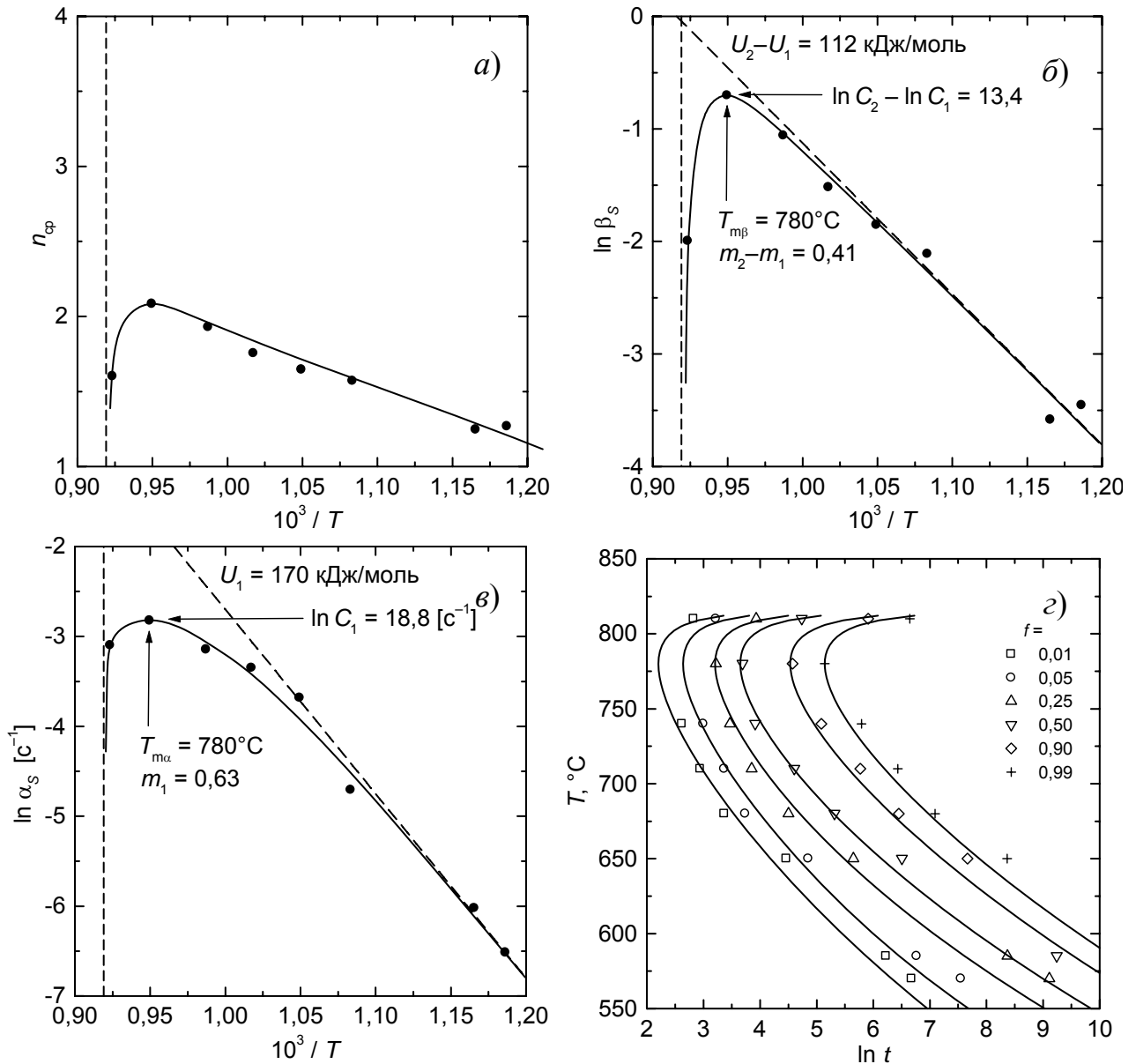


Рис. 6. Зависимость  $n_{cp}$  (а) и коэффициентов  $\ln \beta_s$  (б) и  $\ln \alpha_s$  (в) от обратной температуры для сплава 04X9 и рассчитанная по этим данным и формулам (17) и (22) диаграмма изотермического образования феррита (г)

Таблица 1

Кинетические параметры аустенит-ферритного превращения, найденные по температурной зависимости среднего показателя  $n_{cp}$

Сплав	$T_{s_s}$ , °C	$U_1 / U_2$ , кДж/моль	$m_1 / m_2$	$\ln C_1 / \ln C_2$ [c <sup>-1</sup> ]
Fe–9,24%Cr–0,04%С (04X9)	835	170 / 282	0,63 / 1,04	18,8 / 32,2
Fe–0,76%С (У8)	740	68 / 130	1,86 / 3,57	13,0 / 24,9
Fe–13,1%Cr–0,44%С (40X13)	835	140 / 456	2,11 / 6,86	16,0 / 64,8

В работе рассмотрена также кинетика низкотемпературных превращений переохлаждённой  $\gamma$ -фазы — мартенситного и бейнитного.

Известно, что во многих сплавах железа мартенсит и бейнит имеют специфическое пакетное строение со сложной иерархией, где отдельные кристаллы-рейки группируются в блоки и пакеты; в пределах каждой структурной единицы набор ориентировок кристаллов ограничен. Связь особенностей строения таких структур с кинетикой их формирования в литературе ранее не обсуждалась.

Были рассмотрены два варианта формирования пакета, которые описаны в литературе: независимое и последовательное зарождение реек. В модели независимого зарождения были введены три скорости зарождения:  $I_{\Pi}$  — независимых по ориентации реек, каждая из которых может являться центром зарождения пакета;  $I_{\delta}$  — автокаталитического зарождения начальных реек блоков, стимулированного образованием первых реек пакета, и  $I_p$  — автокаталитического зарождения реек внутри блока под влиянием первой рейки блока. Если рост рейки до конечного объёма  $V_p$  происходит быстро, то доля превращения в отдельном блоке

$$f_{\delta}(t) = 1 - \exp(-I_p V_p t), \quad (23)$$

в объёме одного пакета

$$\begin{aligned} f_{\Pi}(t) &= 1 - \exp\left(-\int_0^t I_{\delta} V_{\delta} f_{\delta}(t - \tau) d\tau\right) = \\ &= 1 - \exp\left(-I_{\delta} V_{\delta} \left(t - \frac{1}{I_p V_p} (1 - \exp(-I_p V_p t))\right)\right), \end{aligned} \quad (24)$$

а во всём зерне (а значит, и в образце)

$$\begin{aligned} f &= 1 - \exp\left(-\int_0^t I_{\Pi} V_{\Pi} f_{\Pi}(t - \tau) d\tau\right) = \\ &= 1 - \exp\left(-I_{\Pi} V_{\Pi} \left(t - \frac{\eta^{-\eta} \exp(\eta)}{I_p V_p} \cdot (\gamma(\eta, \eta) - \gamma(\eta, \eta \exp(-I_p V_p t)))\right)\right). \end{aligned} \quad (25)$$

Интегрирование  $I_p V_{\delta} (1 - f_{\delta})$  и  $I_{\delta} V_{\Pi} (1 - f_{\Pi})$  от 0 до  $\infty$  позволяет найти число реек в блоке и блоков в пакете, откуда возникает связь скоростей зарождения:

$$\eta = \frac{I_{\delta} V_{\delta}}{I_p V_p} = \frac{2}{\pi} \approx 0,6366 \text{ и } \frac{I_{\Pi} V_{\Pi}}{I_{\delta} V_{\delta}} \approx 0,6063.$$

В случае, если блоков в пакете нет, общая кинетика превращения описывается выражением (24).

Кинетические кривые, рассчитанные по уравнениям (24) и (25), приведены на рис. 7. Они обнаруживают особенность, внешне схожую с ситуацией исчерпания мест зарождения: наблюдается постепенное уменьшение их наклона по мере развития превращения. При малых временах выражение (24) может быть преобразовано к виду



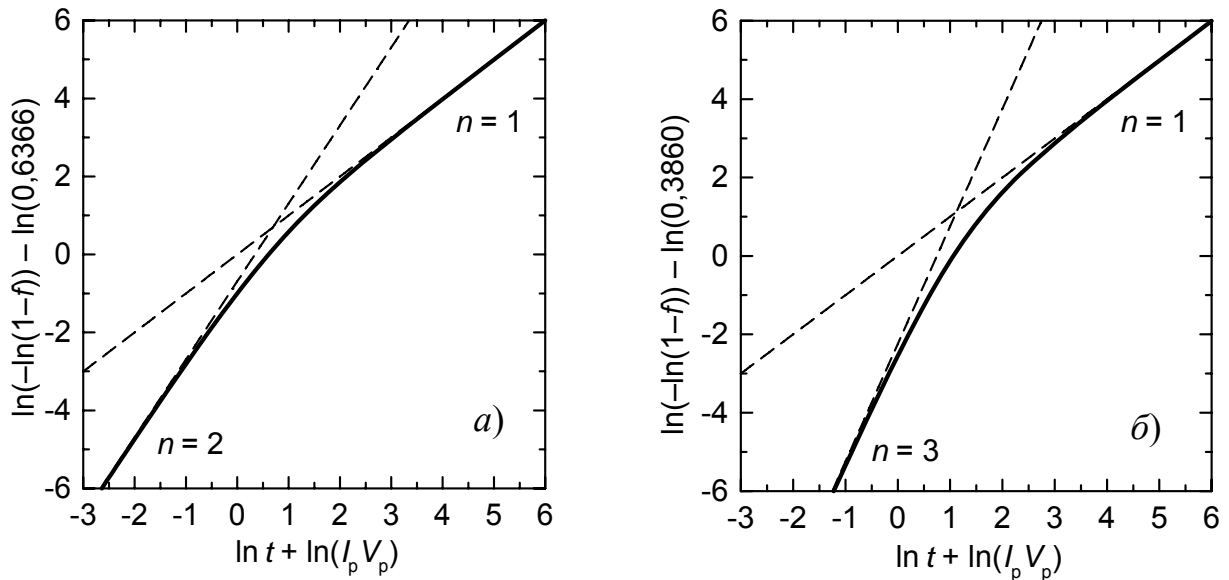


Рис. 7. Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах), рассчитанные по уравнениям (24) [а] и (25) [б]

$$f_{\text{II}}(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{I_{\text{II}}V_{\text{II}} \cdot I_{\text{I}}V_{\text{I}}}{2} \cdot t^2\right), \quad (26a)$$

а (25) — к виду

$$f(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{I_{\text{II}}V_{\text{II}} \cdot I_{\text{I}}V_{\text{I}} \cdot I_{\text{I}}V_{\text{I}}}{6} \cdot t^3\right). \quad (26б)$$

При больших временах соответственно

$$f(t) \approx 1 - \exp(-I_{\text{I}}V_{\text{I}}t) \quad (27a)$$

и

$$f(t) \approx 1 - \exp(-I_{\text{II}}V_{\text{II}}t). \quad (27б)$$

Иначе говоря, наличие двух- или трёхступенчатой иерархии структуры мартенсита (рейка→пакет или рейка→блок→пакет) должно приводить к тому, что будет наблюдаться кажущийся переход кинетики превращения от уравнения Аврами с  $n=2$  или  $n=3$  к уравнению с  $n=1$ . Явление уменьшения  $n$  в ходе превращения действительно наблюдается в ряде сплавов (примеры см. в [11]).

В модели последовательного зарождения слоёв реек вводятся скорости  $I_{\text{II}}$  — независимого зарождения первых реек пакетов и  $I_{\text{I}}$  — зарождения первой рейки в следующем слое над предыдущим. При этом мы будем считать, что зарождение одной рейки в слое со скоростью  $I_{\text{I}}$  «запускает» зарождение параллельных соседних реек внутри слоя. Этот процесс проходит довольно быстро и охватывает площадь порядка  $l_{\text{p}}^2$ . Если каждая рейка имеет объём  $V_{\text{p}} = \alpha\beta l_{\text{p}}^3$  (где  $l_{\text{p}}$  — её длина,  $\alpha \approx 1/3$ ,  $\beta \approx 1/15$  [10]), то за исключением самых малых времён превращение описывается уравнением

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2\alpha} I_{\text{п}} I_{\text{с}} V_{\text{p}}^2 t^2\right), \quad (28)$$

а переход к  $n = 1$  может возникнуть только если процесс зарождения новых пакетов со временем прекращается.

Другая важнейшая особенность мартенситного превращения — его незавершённость: реакция при постоянной температуре останавливается прежде, чем охватит весь объём сплава, и возобновляется лишь при понижении температуры. В кинетической теории Пати–Козна она объясняется на основе концепции существования подготовленных зародышей: по мере развития превращения идут конкурирующие процессы автокаталитического образования новых зародышей и поглощения зародышей растущими кристаллами мартенсита, что и приводит к остановке реакции. Альтернативная точка зрения, которая и анализируется в данной работе, связывает остановку превращения с изменением состояния исходной фазы — накоплением дефектов кристаллического строения, упругих напряжений и т.п.

По Э.И. Эстрину, этот эффект может быть отражён путём вычитания из разности «химических» свободных энергий  $\gamma$ - и  $\alpha'$ -фаз  $\Delta G$  величины  $\Delta G_{\text{с}}$ , которая увеличивается с ростом доли превращения  $f$ . Тогда полная величина термодинамического стимула превращения равна

$$\Delta G_{\text{п}} = \Delta G - \Delta G_{\text{с}}(f). \quad (29)$$

Когда  $\Delta G_{\text{с}}$  сравнивается с  $\Delta G_{\text{хим}}$ , превращение остановится. Считая  $\Delta G_{\text{с}}$  функцией  $f$ , разложим её в ряд. В качестве параметра разложения следует выбрать величину

$$\int_0^f \frac{df}{1-f} = -\ln(1-f),$$

поскольку накопление искажений в исходном аустените, количество которого равно  $(1-f)$ , происходит непрерывно. Если ограничиться первыми двумя членами, то

$$\Delta G_{\text{с}}(f) \approx \Delta G_{\text{с}}^0 - \lambda \ln(1-f), \quad (30)$$

где  $\Delta G_{\text{с}}^0$  равно «химической»  $\Delta G$  при температуре мартенситной точки  $T_{\text{с}}$ . При любой температуре ниже  $T_{\text{с}}$  превращение останавливается по достижении такой предельной доли мартенсита  $f_{\text{м}}$ , что  $\Delta G(T) - \Delta G_{\text{с}}^0 = -\lambda \ln(1-f_{\text{м}})$ . Если учесть, что  $\Delta G - \Delta G_{\text{с}}^0 \approx \Delta S(T_{\text{с}} - T)$ , где  $\Delta S$  — разность энтропий фаз, то найдём:

$$f_{\text{м}} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda}(T_{\text{с}} - T)\right). \quad (31)$$

Это уравнение аналогично известному уравнению Койстинена–Марбургера, которое действительно выполняется для многих сплавов в широкой области температур. С учётом всего сказанного термодинамический стимул превращения (29) можно записать в виде

$$\Delta G_{\text{п}} = -\lambda \ln \frac{1-f}{1-f_{\text{м}}}. \quad (32)$$

В различных теориях скорость зарождения мартенсита по-разному зависит от величины термодинамического стимула. Проверка показала, что экспериментальные данные для сплавов Fe–Ni лучше всего описываются при использовании теории Боргенстам и Хиллerta [12], согласно которой

$$I = Nv \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \cdot \frac{\Delta G_{\text{II}}}{RT}, \quad (33)$$

где  $U$  — высота потенциального барьера на межфазной границе.

Из (1) следует, что скорость превращения

$$\frac{df}{dt} = nK(1-f)t^{n-1}. \quad (34)$$

Коэффициент  $K$ , как следует из (26–27), пропорционален  $I^n$ , поэтому путём подстановки выражения (33) и интегрирования по  $f$  можно получить следующее выражение для общей кинетики превращения:

$$t(f) = \left[ \frac{-\ln(1-f_m)}{n-1} \cdot \left( \left( 1 - \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f_m)} \right)^{1-n} - 1 \right) \right]^{1/n} K^{-1/n}, \quad (35a)$$

а в случае  $n = 1$

$$t(f) = \left[ \ln(1-f_m) \ln \left( 1 - \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f_m)} \right) \right] K^{-1/n}, \quad (35б)$$

где

$$K^{1/n} = C \frac{\Delta G - \Delta G_s^0}{RT} \exp\left(-\frac{U}{RT}\right). \quad (36)$$

Этот подход был применён и к бейнитному превращению. До сих пор остаётся не до конца выясненным, каково соотношение, с одной стороны, процессов диффузии углерода и бездиффузионной перестройки решётки, а с другой — процессов зарождения субъединиц (реек) и их роста, а также какие из этих факторов лимитируют скорость бейнитной реакции. Поэтому мы приняли две гипотезы, отчасти примиряющие эти точки зрения. Во-первых, было сделано предположение, что скорость зарождения пропорциональна вероятности перехода атома через межфазную границу, а тем самым и скорости роста. Во-вторых, что перераспределение углерода между фазами происходит лишь до достижения такой разности концентраций, которая обеспечивает движущую силу, необходимую для бездиффузионного перемещения границы. Иными словами, процесс мартенситной перестройки решётки задаёт термодинамические условия превращения, а скорость роста определяется процессами диффузии. Окончательное выражение имеет вид (35) при

$$K^{1/n} = C \frac{(\Delta G - \Delta G_s^0)^3}{(RT)^2} \exp\left(-\frac{U}{RT}\right). \quad (37)$$

На рис. 11 представлены примеры рассчитанных при помощи выражений (35–37) диаграмм изотермического образования мартенсита в малоуглеродистых сплавах Fe–15%Ni и бейнита в сплаве Fe–9%Cr.

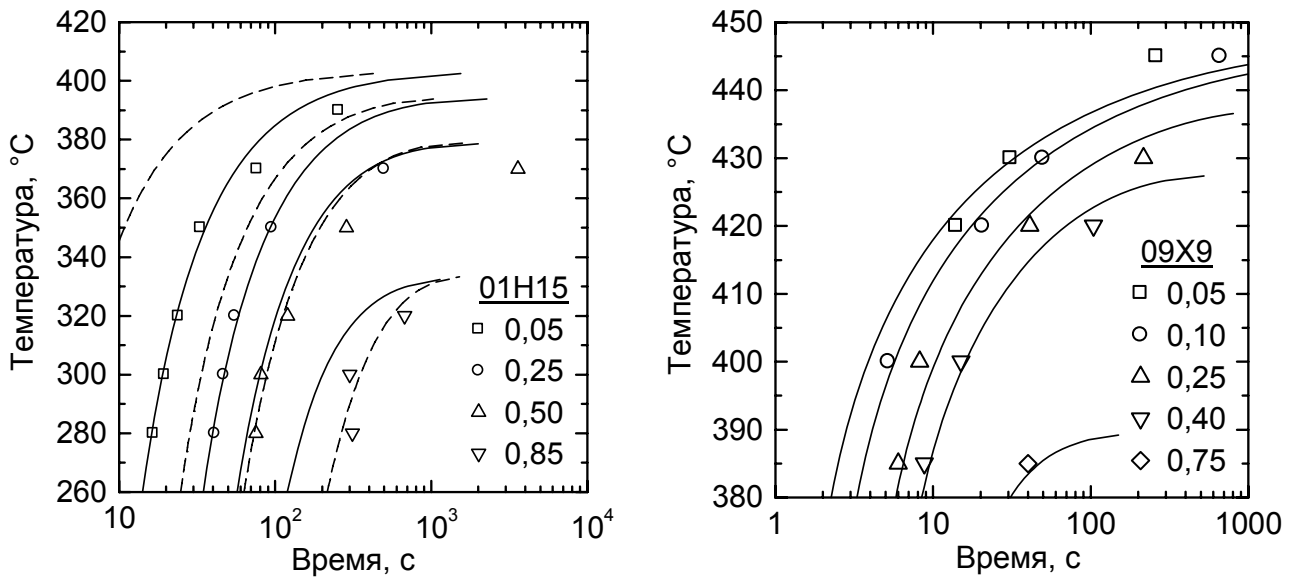


Рис. 8. Диаграммы изотермического превращения в сплавах Fe–14,95 %Ni–0,01 %C (а) и Fe–9,38 %Cr–0,09 %C. Точки — эксперимент [11], сплошные и пунктирные линии — расчёт при  $n = 2$  и 1

Таким образом, диффузионное, бейнитное и мартенситное превращение в сплавах железа могут быть описаны при помощи уравнения общего вида (12), если связь доли превращения и времени при постоянной температуре выразить уравнением Аврами (1) для диффузионных и уравнениями (35) для бейнитных и мартенситных превращений.

В литературе имеется большое количество экспериментально построенных диаграмм изотермических превращений  $\gamma$ -фазы для разнообразных сплавов. Нами были определены на основе экспериментальных данных [9] кинетические параметры уравнений для нескольких десятков сплавов, содержащих 0,1...0,7 %C и в сумме до 5 % Si, Mn, Cr, Ni и Mo, и методом линейной регрессии построены их концентрационные зависимости: для превращения аустенит→феррит (87 сплавов)

$$T_s = 813 - 91 \cdot C - 14 \cdot \text{Mn} - 24 \cdot \text{Ni}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (38a)$$

$$U = 99 + 19 \cdot \text{Si} + 31 \cdot \text{Mn} + 64 \cdot \text{Cr} + 10 \cdot \text{Ni} + 135 \cdot \text{Mo}, \text{ кДж/моль}; \quad (38б)$$

$$\ln C_{Km} = 19,78 - 2,16 \cdot C + 1,88 \cdot \text{Si} + 2,81 \cdot \text{Mn} + 6,64 \cdot \text{Cr} + 0,73 \cdot \text{Ni} + 10,82 \cdot \text{Mo} [\text{c}^{-1}]; \quad (38в)$$

для превращения аустенит→перлит (59 сплавов)

$$T_s = 730 - 22 \cdot \text{Mn} + 15 \cdot \text{Cr} - 22 \cdot \text{Ni}, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (39a)$$

$$U = 161 + 60 \cdot \text{Mn} + 46 \cdot \text{Cr} + 243 \cdot \text{Mo}, \text{ кДж/моль}; \quad (39б)$$

$$\ln C_{Km} = 24,70 + 1,89 \cdot C + 8,14 \cdot \text{Mn} + 4,20 \cdot \text{Cr} + 26,18 \cdot \text{Mo} [\text{c}^{-1}]; \quad (39в)$$

в обоих случаях были приняты усреднённые значения  $m = 3$  и  $n = 3,0$ .

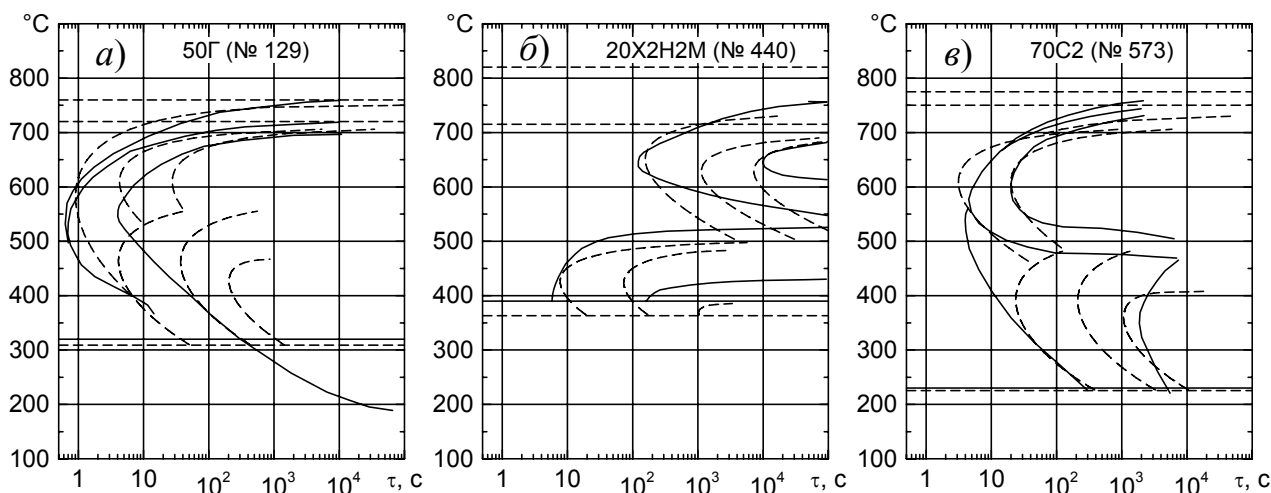


Рис. 9. Сравнение рассчитанных (пунктир) и экспериментальных (сплошные линии; по [9]) диаграмм превращения в сплавах железа, содержащих в мас. %:  
*a* — 0,50 С, 0,91 Мн; *б* — 0,20 С, 0,61 Мн, 1,65 Сr, 2,00 Ni, 0,19 Мо;  
*в* — 0,73 С, 1,62 Si, 0,73 Мн, 0,10 Сr, 0,12 Ni

Для бейнитного превращения при использовании формулы (35*a*) [73 сплава]

$$T_s = 708 - 169 \cdot C - 13 \cdot Si - 44 \cdot Mn - 47 \cdot Cr - 31 \cdot Ni - 35 \cdot Mo, \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (40a)$$

$$U = 101 - 17 \cdot Si + 34 \cdot Mn + 17 \cdot Cr + 15 \cdot Ni, \text{ кДж/моль}; \quad (40б)$$

$$\ln C_{Km} = 17,15 - 3,07 \cdot Si + 6,73 \cdot Mn + 3,64 \cdot Cr + 3,01 \cdot Ni [\text{c}^{-1}]; \quad (40в)$$

при

$$f_m = 1 - \exp(-0,040 (T_s - T)), \quad (40г)$$

$m=3$  и  $n=2$ . Наконец, для температуры начала мартенситного превращения (120 сплавов):

$$M_s = 521 - 371 \cdot C - 29 \cdot Mn - 17 \cdot Cr - 16 \cdot Ni - 31 \cdot Mo, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (41)$$

На рис. 9 приведены примеры рассчитанных с помощью этих зависимостей диаграмм превращения, а рис. 10 иллюстрирует степень погрешности. Таким образом, полученные общие выражения могут использоваться для описания кинетики превращения не только в отдельных сплавах, но и в широком диапазоне их составов. Безусловно, концентрационные зависимости параметров должны далее уточняться. Кроме того, константа  $C_{Km}$  зависит и от размера зерна, но найти эту зависимость по имеющимся данным затруднительно, так как при публикации экспериментальных диаграмм размер зерна обычно не указывают.

Всё сказанное до сих пор относилось к превращениям, протекающим изотермически. Однако на практике часто приходится иметь дело с распадом  $\gamma$ -фазы в ходе непрерывного охлаждения с той или иной скоростью. Общий метод перехода к условиям переменной температуры был разработан ещё Э. Шейлем и С.С. Штейнбергом: при скорости охлаждения  $v_{\text{охл}} = -dT/dt$  доля превращения  $f$  будет достигнута при такой температуре  $T$ , что

$$-\int_{T_s}^T \frac{dT}{v_{\text{охл}} t_{\text{из}}(f, T)} = 1, \quad (42)$$

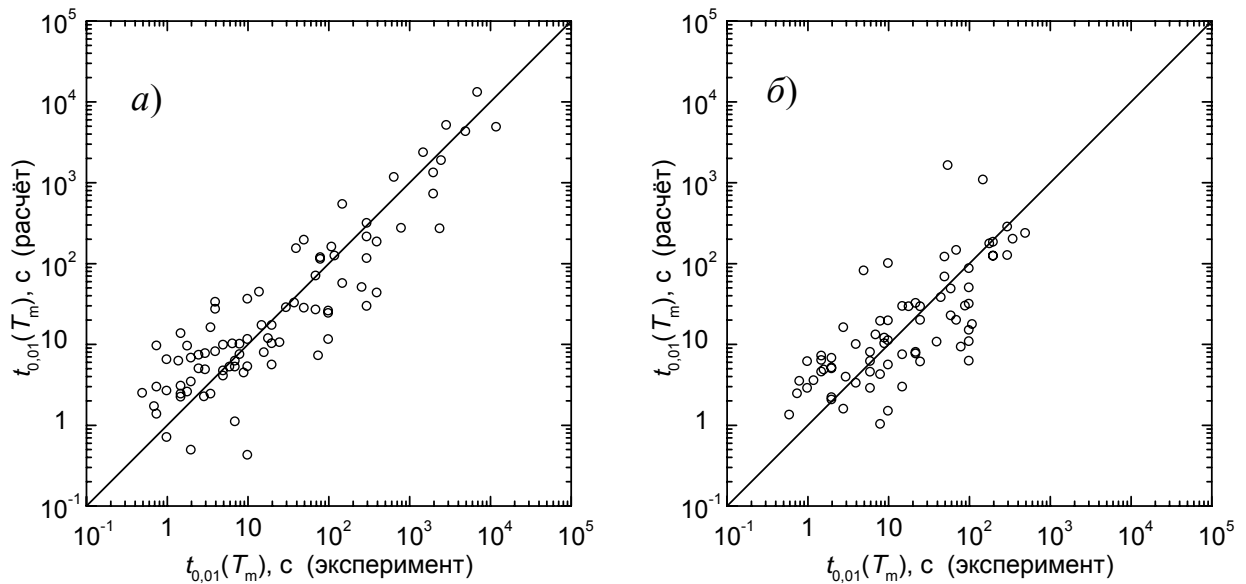


Рис. 10. Сравнение рассчитанного и экспериментального времени условного начала превращения аустенита в феррит (а) и бейнит (б)

где  $t_{из}$  — время достижения  $f$  в изотермических условиях. Если использовать для  $t_{из}$  выражение (11), считать  $v_{охл}$  постоянной и положить верхний предел равным нулю, то после некоторых преобразований получается выражение

$$v_{кр} = \frac{C_{Km} \gamma m!}{(-\ln(1-f))^{1/n} z_s^{m+2}} \cdot \exp(-z_s) \cdot P(m+1, m, z_s) \quad (43)$$

или

$$v_{кр} = \frac{T_s - T_m}{a_{GK} t_m}, \quad (44)$$

где  $z_s = \frac{U}{RT_s}$ ,  $P(a, c, z) = z^a \Psi(a, c, z)$ ,  $\Psi(a, c, z) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^{+\infty} e^{-z} t^{a-1} (1+t)^{c-a-1} dt$  —

вырожденная гипергеометрическая функция ( $P \rightarrow 1$  при  $z \rightarrow \infty$ ),  $t_m$  — время достижения  $f$  при температуре «носа» С-образной кривой  $T_m$ , а коэффициент

$$a_{GK} = \frac{m^{m+1} \exp(-m)}{m! \cdot P(m+1, m, z_s)} \cdot \frac{z_s}{z_s + m}. \quad (45)$$

Формулы (43) и (44) определяют так называемую критическую скорость охлаждения — скорость, обеспечивающую после завершения охлаждения заданную величину доли распада  $f$ . Формула (44) известна как эмпирическая формула Грейнджа–Кифера, однако теперь её коэффициент  $a_{GK}$  оказывается явным образом связанным с кинетическими параметрами превращения.

При приближённом анализе можно разложить уравнение С-образной кривой  $\ln t_{из}(T)$  в ряд около  $T_m$  и удержать в нём три первых члена; тогда

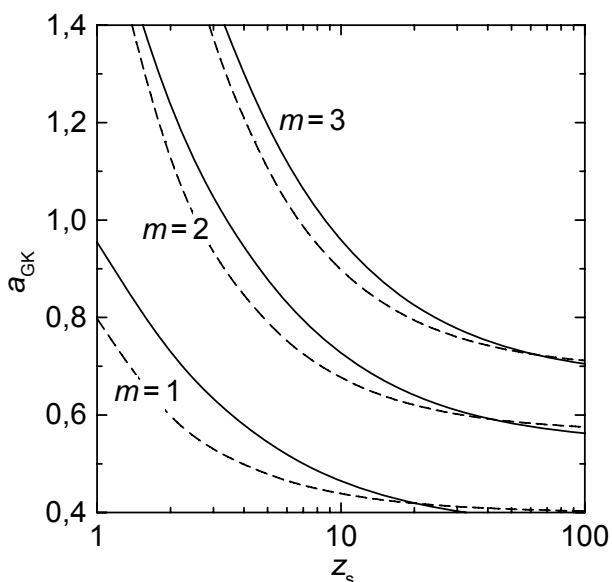


Рис. 11. Значения  $a_{ГК}$ , рассчитанные по формулам (45) [сплошные линии] и (47) [пунктирные]

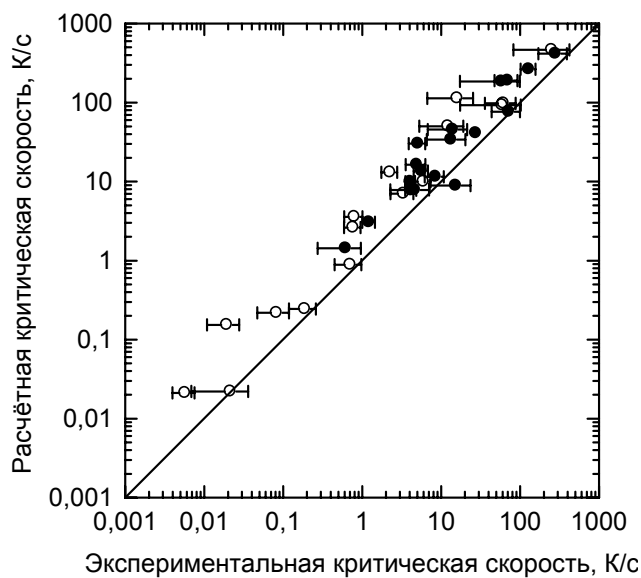


Рис. 12. Сравнение расчётных и экспериментальных [13] критических скоростей охлаждения

$$v_{охл} \approx (-\ln(1-f))^{-\frac{1}{n}} \sqrt{\frac{\pi}{m}} C_{Km} \frac{(T_s - T_m)^{m+1}}{T_s T_m^{m-1}} \exp\left(-\frac{\gamma}{T_m}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{m}{2}} \cdot \frac{T_s}{T_m} \cdot \frac{T - T_m}{T_s - T_m}\right), \quad (46)$$

а если положить  $T \rightarrow 0$ , то

$$a_{ГК} \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi}} \cdot \left(1 + \frac{m}{z_s}\right). \quad (47)$$

Значения коэффициента Грейнджа–Кифера  $a_{ГК}$ , рассчитанные по точной формуле (45) и приближённой (47), показаны на рис. 11, а на рис. 12 приведено сопоставление расчётных и экспериментальных [13]  $v_{кр}$  для 34 сплавов с 0,15...0,75%С и в сумме до 5% Si, Mn, Cr, Ni, Mo. Выражение (46) в сущности описывает термокинетическую диаграмму распада  $\gamma$ -фазы.

Помимо решения на основе интеграла (42), в работе рассмотрен и другой вариант перехода к условиям переменной температуры, основанный на прямом интегрировании уравнения Аврами (1). При  $n=1$  решение совпадает с (45), а при больших значениях  $n$  величина  $a_{ГК}$  в этом варианте уменьшается.

Наконец, рассмотрим ещё один аспект, связанный с превращениями в твёрдых сплавах железа. В отличие от рассматривавшихся, сплавы с высоким содержанием углерода содержат в своей структуре значительное количество карбидных фаз, которые могут не полностью растворяться при аустенитизации. Для таких сплавов состав  $\gamma$ -фазы, определяющий кинетику её превращений, зависит не только от состава сплава, но и от температуры и времени нагрева. Особенности таких сплавов были рассмотрены на примере сплавов системы Fe–Cr–C (высокохромистых чугунов), карбидной фазой в которых является  $(Cr, Fe)_7C_3$ . [Эта часть работы выполнена совместно с А.С. Созыкиной.]

Кинетика растворения карбидов описывается выражениями, аналогичными выражениям для диффузионно-контролируемого роста частиц [5]. Формально они схожи с уравнением (1). Анализ экспериментальных данных для изотермической кинетики растворения в сплаве с 2,58 %С и 12,3 %Cr [14] показал, что показатель  $n$  в нём, во всяком случае, при температурах выше 1000 °С, близок к 1/2, и тогда из теории следует, что

$$f_K = f_K^{\text{равн}} - (f_K^{\text{равн}} - f_K^{\text{исх}}) \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\beta_1}{D_0} \cdot \frac{(f_K^{\text{исх}})^{4/3}}{(f_K^{\text{исх}} - f_K^{\text{равн}})(1 - f_K^{\text{равн}})} Dt \right)^{1/2} \right], \quad (48)$$

где  $f_K$ ,  $f_K^{\text{исх}}$  и  $f_K^{\text{равн}}$  — текущая, исходная в момент выхода на изотерму ( $t=0$ ) и равновесная при температуре изотермы объёмная доля частиц карбида (последнюю можно найти путём термодинамического расчёта),  $1/V$  — число частиц в единице объёма сплава, а  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  — коэффициент диффузии (хрома) в аустените, лимитирующий скорость растворения. Для рассматриваемого сплава  $\beta_1 = 9,88 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  и  $Q = 200 \text{ кДж/моль}$ .

В работе [15] приведены данные для 14 других сплавов с 2,1...4,3%С и 12...26%Cr (правда, временная зависимость там не изучалась). Анализ данных для этой серии сплавов выявил, что энергия активации  $Q$  зависит от атомной доли хрома в металлической подрешётке карбида ( $y_{\text{Cr}}^{\text{K}}$ ), а коэффициент  $\beta_1$  — от количества карбидной фазы (рис. 13):

$$Q = \begin{cases} 258,0 - 116,5 y_{\text{Cr}}^{\text{K}} & \text{при } y_{\text{Cr}}^{\text{K}} \leq 0,5732; \\ 115,0 + 133,0 y_{\text{Cr}}^{\text{K}} & \text{при } y_{\text{Cr}}^{\text{K}} > 0,5732, \text{ кДж/моль;} \end{cases} \quad (49a)$$

$$\ln \beta_1 = 17,406 - 9,653 f_K^{\text{равн}} [\text{мин}^{-1}]. \quad (49б)$$

Эти выражения позволяют рассчитать содержание хрома и углерода в аустените с точностью  $\pm 0,25 \text{ \%Cr}$  и  $\pm 0,05 \text{ \%C}$ . Впрочем, нужно учитывать, что коэффициент  $\beta_1$  чувствителен также и к степени дисперсности структуры (он пропорционален  $N^{2/3}$ , где  $N$  — число частиц в единице объёма сплава); так, для аналогичного по составу сплава из [15] (2,65 %С; 12,65 %Cr) он равен  $6,93 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ .

Для указанных 14 сплавов в [15] были построены и диаграммы изотермического превращения аустенит  $\rightarrow$  перлит (для двух разных режимов аустенитизации). Для этих диаграмм по описанной выше методике были определены значения параметров уравнения (11) и построена их зависимость от содержания хрома и углерода в  $\gamma$ -фазе к моменту окончания аустенитизации:

$$U = 288,9 + 10,9 \cdot \text{Cr} - 86,8 \cdot \text{C} + 4,9 \cdot \text{Cr} \cdot \text{C}, \text{ кДж/моль;} \quad (50a)$$

$$\ln C = 39,74 + 0,86 \cdot \text{Cr} - 9,58 \cdot \text{C} + 0,69 \cdot \text{Cr} \cdot \text{C} [\text{с}^{-1}]; \quad (50б)$$

$$n_{\text{cp}} = 9,50 - 0,91 \cdot \text{Cr} - 2,85 \cdot \text{C} + 0,50 \cdot \text{Cr} \cdot \text{C} \quad (50в)$$

при  $T_s = 760 \text{ °C}$  и  $m = 3$ . Примеры рассчитанных диаграмм превращения приведены на рис. 14.



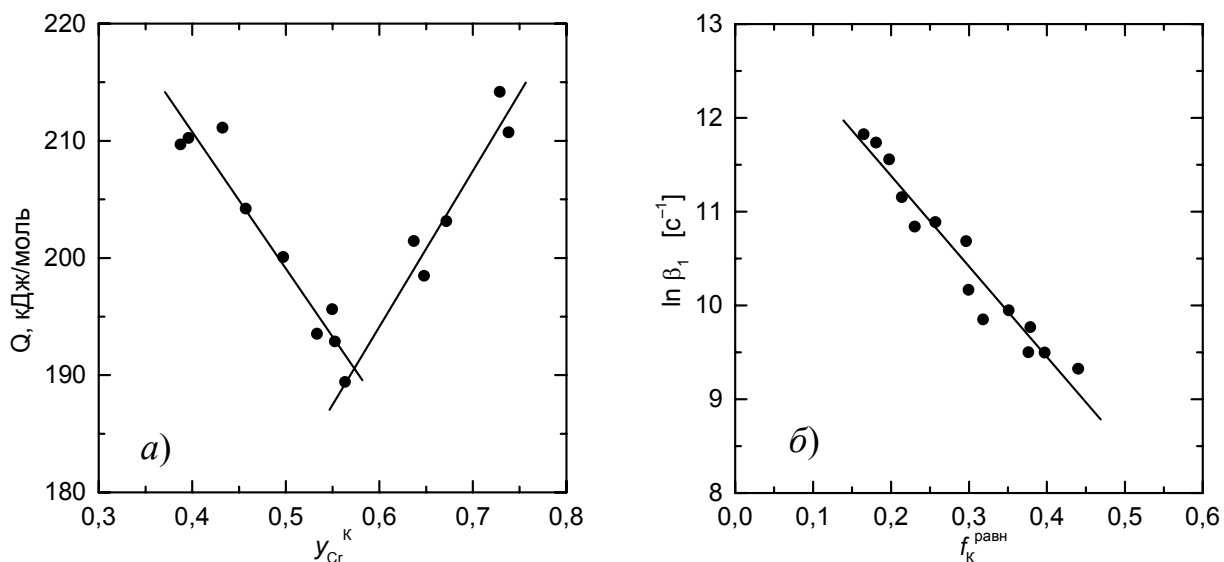


Рис. 13. Зависимость энергии активации растворения карбидов  $(Cr, Fe)_7C_3$  в  $\gamma$ -фазе от состава карбидов (а) и коэффициента  $\ln \beta_1$  от их количества (б)

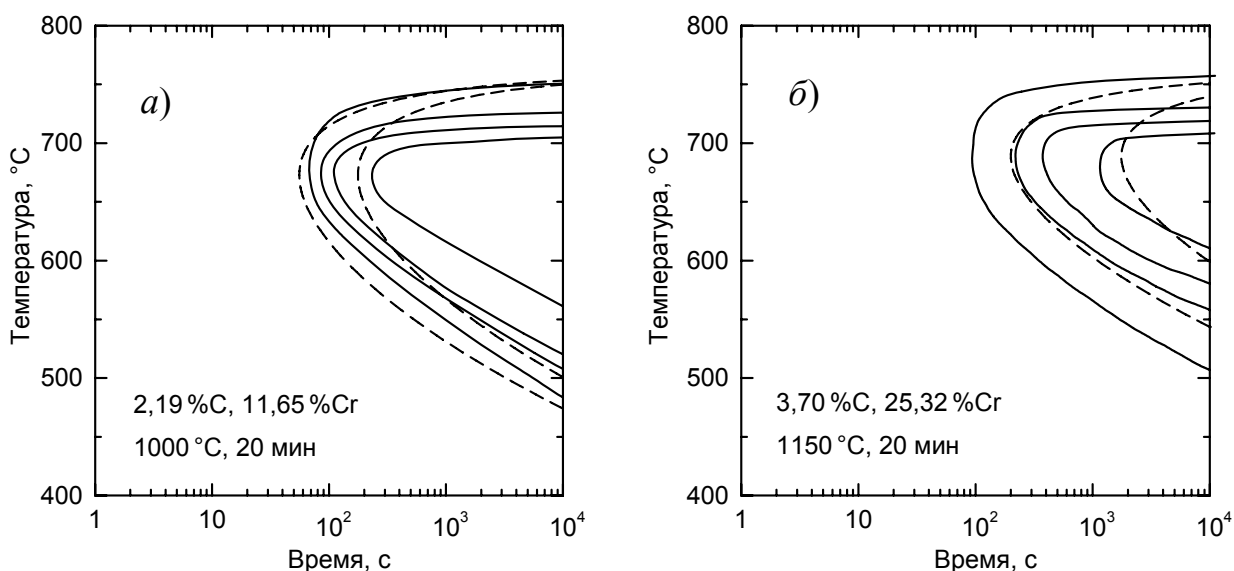


Рис. 14. Примеры диаграмм изотермического образования перлита в сплавах Fe–Cr–C. Сплошные линии — эксперимент [15], пунктирные — расчёт. Составы сплавов и режимы аустенитизации указаны на графиках

Помимо кинетики превращений, в работе рассмотрены и некоторые вопросы, касающиеся структуры фаз в сплавах железа.

В последние годы появились новые экспериментальные данные, касающиеся кристаллической структуры цементита (карбида железа  $Fe_3C$ ), который почти всегда присутствует в сплавах, содержащих углерод. Различными тонкими структурными методами ряд авторов выявил изменение ближайшего окружения атомов железа и углерода в его решётке в зависимости от режимов термической обработки сплавов; при этом рентгеноструктурный анализ не показывает изменений железной подрешётки (обзор см. в [16]). С целью проанализиро-

вать причины этих изменений в работе рассмотрены возможности перераспределения атомов углерода и образования дефектов упаковки в цементите.

Показано, что в железной подрешётке цементита имеется не два, а четыре типа междуузлий, в которых потенциально могут размещаться атомы углерода: «нормальные» призматические ( $r=0,43$ ;  $s=-0,13$  [17]) с радиусом  $1,99 \text{ \AA}$ :

$$\pm [[r, s, 1/4]]; \quad \pm [[1/2-r, 1/2+s, 1/4]]; \quad (51)$$

«нормальные» октаэдрические с радиусом  $1,80 \text{ \AA}$ :

$$[[0, 0, 0]]; \quad [[1/2, 1/2, 0]]; \quad [[0, 0, 1/2]]; \quad [[1/2, 1/2, 1/2]]; \quad (52)$$

«искажённые» призматические с радиусом  $1,62 \text{ \AA}$  [(51) при  $r=-0,449$  и  $s=0,238$ ] и «искажённые» октаэдрические с радиусом  $1,25 \text{ \AA}$ :

$$[[1/2, 0, 0]]; \quad [[0, 1/2, 0]]; \quad [[1/2, 0, 1/2]]; \quad [[0, 1/2, 1/2]]. \quad (53)$$

Их положения показаны на рис. 15. Если «нормальные» поры обычно обсуждаются как альтернативные положения атомов углерода, то «искажённые» поры обоих типов ранее в литературе не рассматривались. Их радиус меньше, чем «нормальных», но за счёт локальных смещений атомов железа можно предположить переход части атомов углерода в эти позиции. На рис. 16 показано

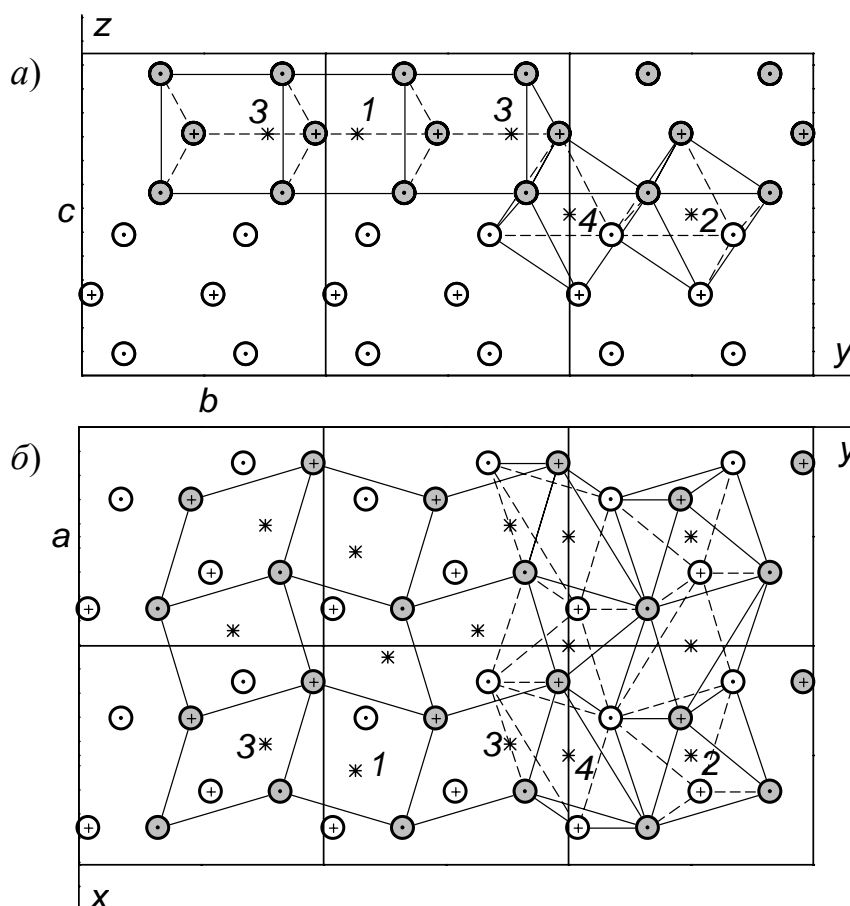


Рис. 15. Проекция железной подрешётки цементита на плоскости:

$a$  —  $(100)$ ,  $b$  —  $(001)$ . Звёздочками показаны центры пор:

1 — «нормальных» призматических, 2 — «нормальных» октаэдрических, 3 — «искажённых» призматических, 4 — «искажённых» октаэдрических

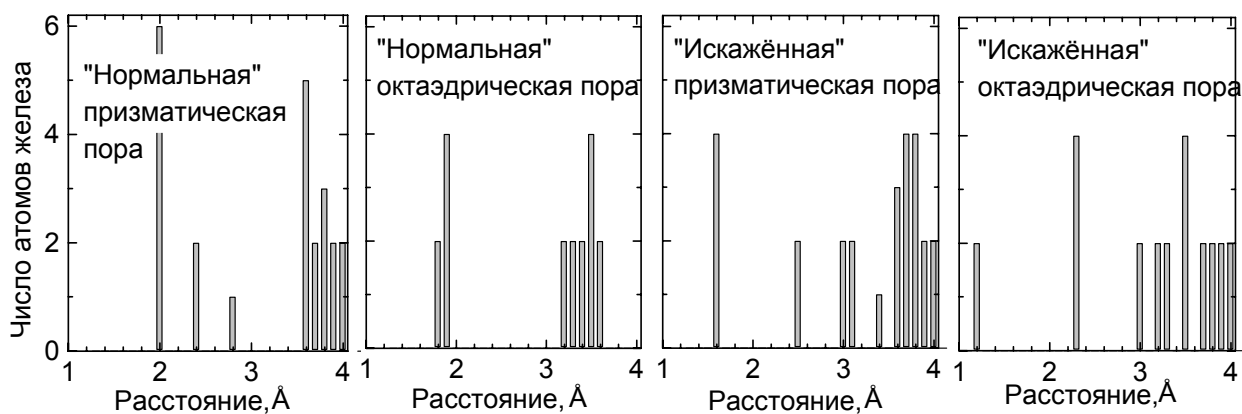


Рис. 16. Распределение (с шагом 0,1 Å) числа атомов железа в ближайшем окружении атома углерода, находящегося в порах разного типа

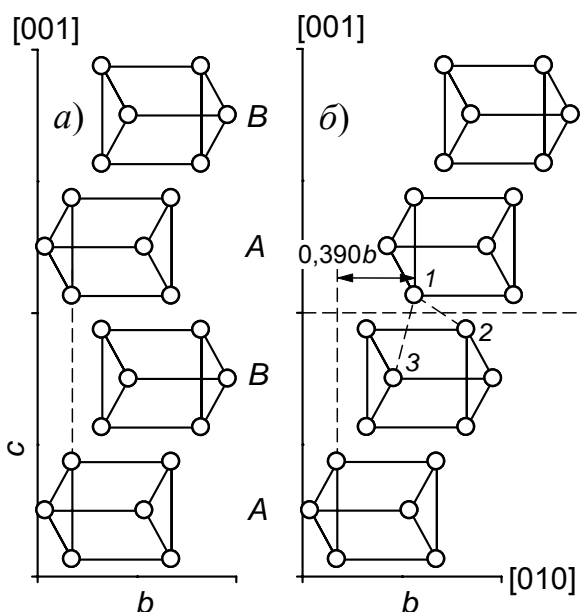


Рис. 17. Проекция решётки цементита на плоскость (100):  
*a* — в бездефектной решётке;  
*б* — в решётке с дефектом упаковки

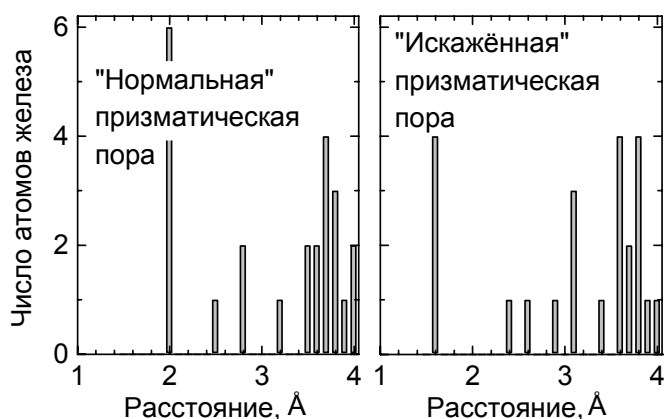


Рис. 18. Распределение (с шагом 0,1 Å) числа атомов железа в ближайшем окружении атомов углерода, находящихся в призматических порах, соседних с дефектом упаковки

ближайшее железное окружение атомов углерода при их размещении в порах разного типа. По данным расчётов «из первых принципов» [18], энергия атома углерода в «нормальной» октаэдрической поре больше, чем в «нормальной» призматической, на 0,27 эВ, что соответствует равновесной концентрации первых 17% при 700 °С. Для остальных пор такие расчёты ещё должны быть проведены, чтобы выяснить возможность перехода в них части атомов углерода.

Возникновения дефектов упаковки в цементите следует в первую очередь ожидать в плоскостях (001), параллельных слоям призм. В работе рассмотрена кристаллогеометрическая модель таких дефектов упаковки и определена величина сдвига при образовании дефекта:  $\alpha b [010]$ , где  $\alpha = 0,390$ , если дефект рас-

полагается при  $z=0$  и  $\alpha=-0,390$ , если при  $z=1/2$ . Кратчайшие расстояния между атомами железа вблизи плоскости дефекта ( $I-2$  и  $I-3$  на рис. 17, б) в отсутствие структурной релаксации составляют  $2,19 \text{ \AA}$  против  $2,49 \text{ \AA}$  в бездефектной решётке. Ближайшее окружение атомов углерода, расположенных в ближайших к плоскости дефекта призматических порах, изменяется (рис. 18). Оценка концентрации дефектов упаковки (по анизотропии уширения дифракционных максимумов) показала, что в цементите перлита, сформировавшегося при низких температурах ( $330$  и  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) она может достигать  $1-2 \%$ , тогда как после дополнительного отжига при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  падает почти до нуля.

В 2013 г. возможность образования указанных дефектов упаковки была подтверждена авторами [19] при помощи молекулярно-динамических расчётов, а в работе [20] такие дефекты были обнаружены и экспериментально при помощи просвечивающей электронной микроскопии, причём найденные величины сдвига очень близки к определённым нами ( $\alpha=0,43$  и  $\alpha < 1/2$ ).

Как переход атомов углерода из одних видов междоузлий в другие, так и образование и исчезновение дефектов упаковки создают изменения ближайшего окружения атомов, качественно согласующееся с наблюдавшейся в экспериментальных работах картиной, однако чтобы объяснить её количественно, требуется допускать слишком большие концентрации таких дефектов, поэтому проблема ещё требует дополнительных исследований.

Последнее десятилетие характеризуется бурным развитием методов расчёта электронной структуры твёрдых тел «из первых принципов», что позволяет получать принципиально новую информацию об особенностях их локальной атомной структуры, энергиях дефектов и т.п. Эти новые данные требуют учёта в термодинамических описаниях фаз. Такой учёт был сделан в работе на примере взаимодействия растворённых в  $\alpha$ -железе атомов водорода с двумя другими видами точечных дефектов: примесными атомами замещения и вакансиями.

Первопринципные расчёты структуры твёрдых растворов примесей замещения и водорода в  $\alpha$ -железе показывают, что даже для сильно взаимодействующих с водородом примесей типа палладия притяжение наблюдается только во второй или третьей координационных сферах, а в первой имеет место сильное отталкивание [21]. На основе метода ближнего порядка М.А.Штремеля [22] было создано термодинамическое описание тройного раствора Fe–M–H, учитывающее эти особенности. Считалось, что первые координационные сферы атомов примеси  $M$  практически полностью заблокированы от занятия их атомами водорода, во второй-третьей сферах происходит взаимодействие с энергией  $\varepsilon$  ( $\varepsilon < 0$  в случае притяжения), а на больших расстояниях взаимодействие отсутствует. Для параметра ближнего порядка  $p$ , равного доле атомов водорода (среди общего их числа), которые находятся вблизи атомов  $M$ , было получено выражение

$$p = \frac{\theta_M m_2}{1 - (m - m_2)\theta_M + (1 - m\theta_M)h}, \quad (54)$$

а для растворимости водорода

$$C_H = C_H^0 \left( 1 - m\theta_M + m_2\theta_M \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right), \quad (55a)$$

где  $C_H$  и  $C_H^0$  — равновесная растворимость при данной температуре в сплаве и в чистом железе;  $\theta_M$  — атомная доля примеси замещения;  $m = m_1 + m_2$ ;  $m_1 = z_1/v$ ;  $m_2 = z_2/v$ ;  $z_1 = 24$  — количество тетраэдрических пор в блокированной (первой) координационной сфере атома решётки;  $z_2 = 24$  — количество тетрапор в той сфере, где наблюдается взаимодействие (второй);  $v = 6$  — отношение числа тетрапор к числу узлов решётки.

В табл. 2 приведены величины энергий  $\varepsilon$ , подобранные для Pd, Ti и Cr по имеющимся литературным данным о растворимости водорода при усреднённых значениях  $m = 8$ ,  $m_2 = 4$  и при индивидуальных значениях  $m$  и  $m_2$ , определённых для каждой из примесей по первопринципным данным [21]. Учёт особенностей каждого элемента приближает найденные значения к результатам первопринципного расчёта, в том числе и для сплавов Fe–Cr, для которых данные разных работ обнаруживают заметный разброс. Для 8 других примесей, для которых индивидуальные особенности изменения энергии взаимодействия в зависимости от расстояния до атома водорода были неизвестны, из литературных экспериментальных данных о растворимости были определены значения  $\varepsilon$  при фиксированных значениях  $m = 8$  и  $m_2 = 4$  (табл. 3). Опять следует отметить большой разброс данных разных работ.

Таблица 2

Значения  $\varepsilon$  (в эВ), определённые различными способами

Элемент <i>M</i>	Расчёт «из первых принципов» [21]	Из анализа экспериментальных данных о растворимости водорода (по разным авторам)
Pd	-0,087	-0,204 ( $m = 8, m_2 = 4$ ) -0,110 ( $m = 16, m_2 = 12$ )
Ti	-0,091	-0,229 ( $m = 8, m_2 = 4$ ) -0,124 ( $m = 16, m_2 = 16$ )
Cr	-0,032	-0,042; -0,069; -0,083; -0,083 ( $m = 8, m_2 = 4$ ) -0,024; -0,041; -0,049; -0,052 ( $m = 12, m_2 = 8$ )

Таблица 3

Значения  $\varepsilon$ , найденные путём анализа литературных экспериментальных данных о растворимости водорода (по разным авторам) при  $m = 8$  и  $m_2 = 4$

<i>M</i>	Al	Si	V	Mn	Ni	Ge	Mo	W
$\varepsilon$ , эВ	-0,071	-0,140 -0,062	-0,183	-0,161 -0,102	-0,089 -0,121 -0,081 -0,109	-0,074	-0,059 -0,013	-0,045 -0,040

Что касается другого вида точечных дефектов — вакансий, то первопринципные расчёты указывают, что атомы водорода могут размещаться внутри них, образуя комплексы  $VH_n$ . При добавлении к вакансии первого и второго атома водорода энергия понижается на  $\sim 0,6$ , третьего — на  $\sim 0,4$ , четвёртого и пятого — на  $\sim 0,3$  эВ, при добавлении шестого она уже не меняется [23].

С целью проанализировать образование таких комплексов был создан модифицированный вариант теории А.А.Смирнова [24], учитывающий отмеченные особенности, выявленные при первопринципных расчётах. Окончательный результат имеет вид

$$\frac{N_{Vn}}{N} = \frac{z_1!}{n!(z_1 - n)!} \cdot \left(\frac{N_H}{vN_{Fe}}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{N_H}{vN_{Fe}}\right)^{z_1 - v - n} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_V + \varepsilon_{VHn}}{kT}\right), \quad (56)$$

где  $N_{Vn}$  — число вакансий, содержащих  $n$  атомов водорода;  $N_{Fe}$ ,  $N_V$  и  $N_H$  — число атомов железа, вакансий и атомов водорода;  $N = N_{Fe} + N_V$ ;  $z_1 = 24$  — число тетрапор в ближайшем окружении вакансии;  $\varepsilon_V$  — энергия образования вакансии, а  $\varepsilon_{VHn}$  — энергия образования комплекса  $VH_n$  из одиночной вакансии и  $n$  атомов водорода. Можно найти и общую концентрацию вакансий:

$$\frac{N_V}{N} = \sum_{n=0}^6 \frac{n_{Vn}}{N}. \quad (57)$$

Поскольку доля одиночных вакансий  $N_{V0}/N$  очень близка к концентрации вакансий в чистом железе, то взаимодействие с водородом должно приводить к значительному росту равновесной концентрации вакансий. Правда, наибольшей величины этот эффект достигает при низких температурах, когда возникновение новых вакансий невозможно по кинетическим причинам. Концентрации комплексов  $VH_n$ , рассчитанные по выражению (56), приведены на рис. 19.

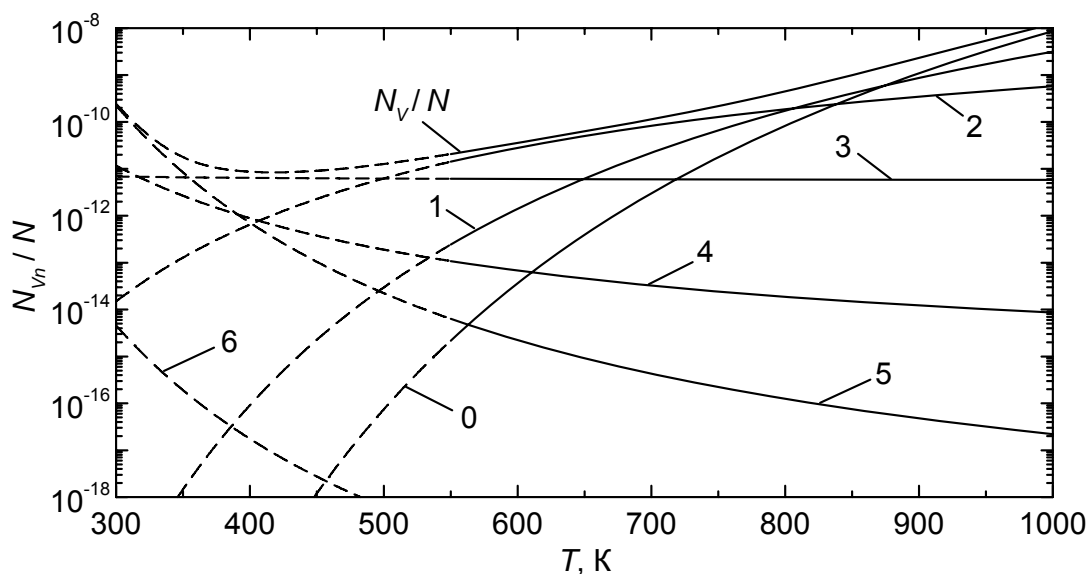


Рис. 19. Температурная зависимость равновесной доли вакансий, содержащих разное количество  $n$  атомов водорода (указаны у кривых) при концентрации последнего 0,05 ат. %. Принято  $\varepsilon_V = 1,6$  эВ и  $\varepsilon_{VHn}$  по [23]

Наконец, в работе рассмотрено взаимодействие растворённого в  $\alpha$ -железе водорода ещё с одним видом дефектов кристаллического строения: межфазными границами феррит/цементит. Опубликованных первопринципных данных для них нет, поэтому пришлось ограничиться кристаллогеометрическим рассмотрением строения границы в случае выполнения ориентационных соотношений Багаряцкого, когда габитусной плоскостью является (101). Были определены возможные положения атомов водорода (места захвата) и оценена их плотность на единицу площади границы  $M = 6,627 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Адсорбцию водорода на внутренних границах обычно рассматривают в рамках теории Ленгмюра, по которой равновесная доля занятых мест захвата

$$\theta^* = \frac{C_{\text{H}}}{C_{\text{H}} + b}, \quad (58)$$

где  $C_{\text{H}}$  — концентрация водорода вне позиций захвата, а константа

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right), \quad (59)$$

где  $E_S$  — энергия связи атома водорода с межфазной границей. Сравнение количества адсорбированных атомов водорода с найденной величиной  $M$  показывают, что  $\theta^*$  невелика (не более 0,15...0,20), поэтому  $C_{\text{H}}$  в знаменателе (58) можно пренебречь, и тогда концентрация адсорбированного водорода

$$C_{\text{H}}^{\text{адс}} = C_{\text{H}} \eta N_3 \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right). \quad (60)$$

Поскольку в перлитной структуре с межпластиночным расстоянием  $S$  число мест захвата на единицу объёма равно  $N_3 = 2M/S$ , то окончательно получаем

$$\frac{C_{\text{H}}^{\text{адс}}}{C_{\text{H}}} = \frac{B}{S} \exp\left(\frac{E_S}{RT}\right). \quad (61)$$

Эта величина представляет собой прирост общей концентрации водорода при насыщении им сплава с перлитной структурой. На основании экспериментальных данных (И.Л.Яковлева, Н.А.Терещенко) о количестве водорода, поглощённого сплавом Fe–1%С при разных значениях  $S$ , было оценено значение константы  $B = 3,86 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . По литературным данным,  $E_S = 12,7 \text{ кДж/моль}$ . Расчёт показывает, что при малом межпластиночном расстоянии (до 0,04 мкм в перлите, формирующемся при низкой температуре) концентрация водорода может повышаться в 2–3 раза, но в целом эффективность границ феррит/цементит как ловушек для атомов водорода невелика.

## ВЫВОДЫ

1. Расчёт и моделирование фазовых превращений в сплавах железа, включая промышленные стали, которым в последнее время уделяется большое внимание, обычно проводятся путём создания сложных моделей, включающих большое число термодинамических и структурных параметров, и численного решения полученных уравнений для заданных условий.

В работе предложены аналитические методы расчёта кинетики превращений в сплавах железа, получены решения для ряда важных случаев и продемонстрирована возможность их использования для расчёта кинетических диаграмм превращения.

2. Получено общее выражение, описывающее кинетику диффузионного превращения в случае, когда работа зарождения мала по сравнению с энергией активации диффузии или перехода атомов через межфазную границу. Выражение содержит пять имеющих ясный физический смысл параметров, которые могут быть определены из экспериментальной диаграммы превращения. Разработанная теория использована для анализа большого массива имеющихся в литературе диаграмм изотермического распада аустенита в различных сплавах. Найдена зависимость указанных параметров от содержания углерода и основных легирующих элементов (Mn, Si, Cr, Ni, Mo), что позволяет рассчитать диаграмму превращения для заданного состава сплава.

3. С использованием полученного выражения разработана теория превращения при непрерывном охлаждении в двух вариантах: методом Шейля–Штейнберга и путём прямого интегрирования уравнения Авраами. Найдены точные и приближённые решения для критической скорости охлаждения, связывающие её с кинетическими параметрами превращения. Показано, как эти результаты могут быть использованы для расчёта прокаливаемости промышленных сталей.

4. Полученные результаты использованы также для анализа кинетики перлитного превращения в высокоуглеродистых сплавах Fe–Cr–C, содержащих значительное количество карбидной фазы  $(Cr, Fe)_7C_3$ , которая может не полностью растворяться при аустенитизации. С этой целью разработана модель кинетики растворения карбидов и определены зависимости её параметров от состава сплава, что позволяет находить расчётным путём химический состав  $\gamma$ -фазы для произвольного режима нагрева. Путём анализа опубликованных экспериментальных данных найдены концентрационные зависимости кинетических параметров превращения для этой группы сплавов, что в свою очередь позволяет предсказывать их структуру после различных режимов нагрева и охлаждения.

Все полученные выражения не требуют дальнейших преобразований, их параметры легко определить по экспериментальным диаграммам, а теоретический расчёт с их помощью кинетики превращения легко может быть реализован без использования специализированных компьютерных программ.



5. Разработана теория превращения, протекающего в условиях исчерпания мест зарождения, в отличие от теории Дж. Кана рассматривающая рост вдоль границы и в объём зерна как два различных процесса с разным набором кинетических параметров. Описан метод определения этих параметров из эксперимента. Для ряда сплавов показано, что энергии активации этих двух процессов близки к энергиям активации зернограничной и объёмной диффузии.

6. Развита теория формирования пакетных структур мартенсита и бейнита, выявляющая связь иерархии их строения с кинетикой образования. Разработана кинетическая теория мартенситного превращения, связывающая незавершённость реакции с изменением состояния исходной фазы и уменьшением термодинамического стимула превращения. Теория адаптирована также для бейнитного превращения на основе представлений о том, что перераспределение углерода между  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазами происходит так, чтобы обеспечить недостающую величину термодинамического стимула.

7. Рассмотрены возможные положения атомов углерода в решётке цементита. Показано, что помимо обычно обсуждаемых призматических и октаэдрических позиций в железной подрешётке в ней имеется ещё два типа «искажённых» междоузлий, в которых также могут потенциально размещаться атомы углерода. Рассмотрена модель дефекта упаковки в плоскости (001) цементита и из кристаллогеометрических соображений определён соответствующий ему вектор сдвига. Эта модель позже нашла подтверждение в экспериментальных работах других авторов. Проанализированы соответствующие изменения ближайшего окружения атомов в связи с имеющимися экспериментальными данными.

8. На основе опубликованных результатов расчётов «из первых принципов», выявивших ряд ранее неизвестных особенностей локального взаимодействия атомов водорода с точечными дефектами в  $\alpha$ -железе разработаны уточнённые термодинамические теории растворимости водорода в бинарных сплавах замещения и влияния водорода на концентрацию вакансий. Таким образом, продемонстрировано, как новые данные, получаемые при первопринципном моделировании электронной структуры, могут учитываться при термодинамическом описании фаз.

9. Разработана кристаллогеометрическая модель взаимодействия водорода с межфазными границами феррит/цементит в перлитной структуре и теория захвата водорода межфазными границами.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган Л.И., Энтин Р.И. О кинетике полиморфного превращения легированного железа // Проблемы металловедения и физики металлов. Вып. 2. — М.: Металлургия, 1951. — С. 204–216.

2. Блантер М.Е., Машков А.К. Аномальные изменения свойств сплавов в процессе фазовых превращений. // Металловедение и термическая обработка металлов, 1959, № 1, с. 6–10.

3. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Мирзоев А.А., Яковлева И.Л., Карзунов С.Е. Кинетические закономерности образования феррита из аустенита сплавов Fe–9%Cr различной чистоты по примесям внедрения. // *Физика металлов и металловедение*, 1998, т. 86, вып. 6, с. 90–105.
4. Vee J.V., Honeycombe R.W.K. The Isothermal Decomposition of Austenite in a High Purity Iron-Chromium Binary Alloy. // *Metallurgical Transactions*, 1978, v. 9A, No. 4, pp. 587–593.
5. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетика. — М.: Мир, 1978. — 808 с.
6. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. — М.: Металлургия, 1969. — 264 с.
7. Hillert M. Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys. // *Metallurgical Transactions*, 1975, v. 6A, No. 1, pp. 5–19.
8. Offerman S.E. *et al.* Grain Nucleation and Growth During Phase Transformations. // *Science*, 2002, v. 298, No. 5595, pp. 1003–1005.
9. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана. — М.: Металлургия. 1991. — 503 с.
10. Андреев Ю.Г., Девченко Л.Н., Шелехов Е.В., Штремель М.А. Упаковка кристаллов мартенсита в псевдомонокристалле. // *Доклады АН СССР*, 1977, т. 237, № 3, с. 574–576.
11. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. I. Учёт структуры пакета. // *Физика металлов и металловедение*, 2000, т. 90, вып. 5, с. 55–65.
12. Borgenstam A, Hillert M. Activation Energy for Isothermal Martensite in Iron Alloys. // *Acta Materialia*, 1997, v. 45, No. 2, pp. 651–662.
13. Wever F., Rose A., Peter W., Strassburg W., Rademacher L. Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle. — Düsseldorf: Verlag Stahleisen m.b.H., 1961.
14. Емелюшин А.Н., Мирзаев Д.А., Мирзаева Н.М., Петроченко Е.В., Копцева Н.В. Металловедение, физика и механика применительно к процессу обработки графитированных материалов. Структура и износостойкость инструментов. — Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2002. — 200 с.
15. Maratray F., Usseglio-Nanot R. Atlas: courbes de transformation de fontes blanches au chrome et au chrome-molybdène. — Paris: Climax Molybdenum S.A., 1970. — 198 pp.
16. Счастливец В.М. О кристаллической структуре цементита. // *Известия РАН. Серия физическая*, 2005, т. 69, № 9, с. 1292–1296.
17. Andrews K.W. The structure of cementite and its relation to ferrite. // *Acta Metallurgica*, 1963, v. 11, No. 8, pp. 939–946.
18. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V., Demangeat C. Structural Peculiarities of Cementite and Their Influence of Magnetic Characteristics. // *J. of Physics: Condensed Matter*, 2007, v. 19, paper 196214.
19. Карькина Л.Е., Карькин И.Н., Яковлева И.Л., Зубкова Т.А. Моделирование диффузии углерода вблизи дислокации  $b/2[010](001)$  в цементите. // *Физика металлов и металловедение*, 2013, т. 114, № 2, с. 172–178.

20. Карькина Л.Е., Зубкова Т.А., Яковлева И.Л. Исследование дислокационной структуры цементита зернистого перлита после холодной пластической деформации. // Физика металлов и металловедение, 2013, т. 114, № 3, с. 255–263.

21. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Rakitin M.S. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on *ab initio* calculation results. // Molecular Physics, 2012, v. 110, No. 11–12, pp. 1299–1304.

22. Штремель М.А., Крупин Ю.А., Зарецкий Е.Б. Ближний порядок в тройных твёрдых растворах замещения-внедрения. // ФММ, 1978, т. 46, вып. 5, с. 984–993.

23. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Окишев К.Ю., Шабуров А.Д., Рузанова Г.Е., Урсаева А.В. Образование водород-вакансионных комплексов в альфа-железе. // Физика металлов и металловедение, 2012, т. 113, № 10, с. 973–976.

24. Смирнов А.А. Теория вакансий в сплавах внедрения. // Украинский физический журнал, 1992, т. 37, № 8, с. 1188–1211.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *I. Монография.*

1. Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю., Табатчинова Т.И., Хлебникова Ю.В. Перлит в углеродистых сталях. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 312 с.

### *II. Статьи в зарубежных журналах.*

2. Mirzayev D.A., Schastlivtsev V.M., Ulyanov V.G., Karzunov S.Ye., Yakovleva I.L., Okishev K.Yu., Khlebnikova Yu.V. A kinetic model of lath martensite formation. // Journal de Physique IV, 2003, v. 112, Pt. I, pp. 143–146 (DOI: 10.1051/jp4:2003852.) (Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT 2002. Ed. by J.Pietikäinen, O.Söderberg.)

3. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Rakitin M.S. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on *ab initio* calculation results. // Molecular Physics, 2012, v. 110, No. 11–12, pp. 1299–1304. (DOI: 10.1080/00268976.2011.645895).

### *III. Статьи в российских журналах из списка ВАК.*

4. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Изучение структурных особенностей цементита в перлите по уширению дифракционных максимумов. // Физика металлов и металловедение, 1998, т. 85, вып. 2, с. 145–152.

5. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Мирзоев А.А., Яковлева И.Л., Карзунов С.Е. Кинетические закономерности образования феррита из аустенита сплавов Fe–9%Cr различной чистоты по примесям внедрения. // Физика металлов и металловедение, 1998, т. 86, вып. 6, с. 90–105.

6. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. I. Учёт структуры пакета. // Физика металлов и металловедение, 2000, т. 90, вып. 5, с. 55–65.

7. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. II. Учёт незавершённости превращения. // Физика металлов и металловедение, 2000, т. 90, вып. 5, с. 66–74.

8. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. III. Бейнитное превращение в сплаве Fe–9%Cr. // Физика металлов и металловедение, 2000, т. 90, вып. 6, с. 72–82.

9. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Карзунов С.Е., Окишев К.Ю., Хлебникова Ю.В. Влияние размера зерна на кинетику полиморфного перехода и прочность кобальта. // Физика металлов и металловедение, 2002, т. 93, вып. 6, с. 65–69.

10. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю., Хлебникова Ю.В., Беляев Д.А. Закономерности образования мартенсита в кобальте при понижении температуры. // Физика металлов и металловедение, 2003, т. 95, вып. 4, с. 57–60.

11. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. О возможных положениях атомов углерода в решётке цементита. // Физика металлов и металловедение, 2003, т. 96, № 3, с. 75–82.

12. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Кашуков И.В., Окишев К.Ю. Термодинамические аспекты влияния малых добавок палладия на растворимость водорода и флокенообразование в сталях. // Физика металлов и металловедение, 2009, т. 108, № 5, с. 525–533.

13. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Окишев К.Ю., Шабуров А.Д., Рузанова Г.Е., Урсаева А.В. Образование водород-вакансионных комплексов в альфа-железе. // Физика металлов и металловедение, 2012, т. 113, № 10, с. 973–976.

14. Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Окишев К.Ю., Умова В.М. Кинетика образования феррита в низкоуглеродистом сплаве Fe–9%Cr. // Металловедение и термическая обработка металлов, 2000, № 9, с. 6–10.

15. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю. Кинетика изотермического образования феррита в сплавах Fe–9%Cr различной чистоты. // Материаловедение, 2000, № 1, с. 39–42.

16. Хлебникова Ю.В., Яковлева И.Л., Солодова И.Л., Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А. Кристаллогеометрические особенности мартенсита в низкоуглеродистых сплавах железо–никель. // Материаловедение, 2003, № 5, с. 41–44.

17. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Поры в кристаллической решётке цементита и положение атомов углерода. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика, физика, химия», 2003, № 6, вып. 3, с. 79–85.

18. Мирзаев Д.А., Кашуков И.В., Мирзоев А.А., Окишев К.Ю. К теории влияния малых добавок палладия на растворимость водорода в железе и флокенообразование в сталях. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика, физика, химия», 2009, № 10, вып. 12, с. 66–73.

19. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Окишев К.Ю., Шабуров А.Д., Рузанова Г.Е., Урсаева А.В. О равновесной концентрации вакансий в сплавах железа с водородом. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика, механика, физика», 2012, № 11, вып. 6, с. 97–104.

20. Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Окишев К.Ю., Карзунов С.Е., Яковлева И.Л. Распад аустенита сплавов железо-марганец при непрерывном охлаждении и в изотермических условиях. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2001, № 2, вып. 1, с. 43–56.

21. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Современная кинетическая теория диффузионно-контролируемых превращений на примере образования феррита в сталях. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2002, № 2, вып. 2, с. 66–74.

22. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Кинетическая теория образования пакетного мартенсита. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2007, № 21, вып. 9, с. 9–14.

23. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Кинетика бейнитного превращения в малоуглеродистых сплавах железа. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2008, № 24, вып. 11, с. 39–43.

24. Окишев К.Ю. Анализ возможности перераспределения атомов углерода в решётке цементита. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2011, № 36, вып. 17, с. 56–60.

25. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Шабуров А.Д. Взаимодействие водорода с примесями замещения в альфа-железе. // Вестник МГТУ им. Г.И.Носова, 2011, № 1, с. 39–42.

26. Окишев К.Ю. Исчерпание мест зарождения и кинетические параметры аустенит-ферритного превращения в сплавах Fe–9%Cr. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия», 2012, № 15, вып. 18, с. 116–121.

#### *IV. Статьи в прочих периодических изданиях.*

27. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Мирзоев А.А., Яковлева И.Л., Карзунов С.Е. Превращение аустенита в феррит в «классическом» сплаве Fe–9%Cr. Анализ литературных данных. // Известия Челябинского научного центра, 1998, вып. 2, с. 27–32. ([http://csc.ac.ru/news/1998\\_2/2-3-1.pdf](http://csc.ac.ru/news/1998_2/2-3-1.pdf))

28. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Мирзоев А.А., Яковлева И.Л., Карзунов С.Е. Превращение аустенита в феррит в «классическом» сплаве Fe–9%Cr. Собственные исследования. // Известия Челябинского научного центра, 1998, вып. 2, с. 33–38. ([http://csc.ac.ru/news/1998\\_2/2-3-2.pdf](http://csc.ac.ru/news/1998_2/2-3-2.pdf))

29. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. О неоднозначности математического описания S-образных диаграмм образования феррита в сплавах Fe–9%Cr. // Известия Челябинского научного центра, 2000, вып. 2, с. 50–54. ([http://csc.ac.ru/news/2000\\_2/2000\\_2\\_4\\_5.pdf](http://csc.ac.ru/news/2000_2/2000_2_4_5.pdf))

30. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. О паравесии в сплавах железо-хром-углерод. // Известия Челябинского научного центра, 2000, вып. 3, с. 22–25. ([http://csc.ac.ru/news/2000\\_3/2000\\_3\\_4\\_1.pdf](http://csc.ac.ru/news/2000_3/2000_3_4_1.pdf))

31. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Мирзаева К.Д. Превращение аустенита сталей в условиях непрерывного охлаждения. // Известия Челябинского научного центра, 2002, вып. 4, с. 28–47. ([http://csc.ac.ru/news/2002\\_4/2002\\_4\\_3\\_4.pdf](http://csc.ac.ru/news/2002_4/2002_4_3_4.pdf))

*V. Статьи в сборниках научных трудов.*

32. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Полиморфные (фазовые) превращения в металлах и сплавах. Структурные формы и термодинамика. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 1. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2001. — С. 72–90.

33. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Полиморфные (фазовые) превращения в металлах и сплавах. Кинетика. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 1. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2001. — С. 91–115.

34. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Образование феррита в сталях. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 2. / Под ред. В.Н.Урцева. Магнитогорск, 2002. — С. 86–120.

35. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Бейнитное превращение в сталях. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 2. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2002. — С. 121–156.

36. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Мирзаева К.Д. Критическая скорость закалки и формула Грейнджа–Кифера. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 3. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2003. — С. 275–293.

37. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Образование перлита в сталях. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 3. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2003. — С. 294–334.

38. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Кинетика превращения аустенита в сплавах железо-марганец и легированных сталях. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 4, в 2 тт. Т. 1. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2006. — С. 154–186.

39. Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Ульянов В.Г., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю. Мартенситное превращение в титане, цирконии и кобальте. // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. трудов. Вып. 4, в 2 тт. Т. 2. / Под ред. В.Н.Урцева. — Магнитогорск, 2006. — С. 113–165.

40. Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю. Новая концепция бейнитного превращения как развитие идей В.Д.Садовского. // Развитие идей академика В.Д.Садовского. — Екатеринбург, 2008. — С. 99–122.

*VI. Публикации в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.*

41. D.A.Mirzayev, V.M.Schastlivtsev, I.L.Yakovleva, K.Yu.Okishev. Kinetics of the isothermal ferrite and bainite formation in Fe–9%Cr alloys of various purity. // Kurdyumov Memorial International Conference on Martensite KUMICOM'99. Abstracts. — Moscow, 1999. — Pp.21–22.

42. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А. Превращение аустенита в феррит в безуглеродистых сплавах Fe–9%Cr. // Первая Уральская школа-семинар металлосведов-молодых учёных. — Екатеринбург: УГТУ, 1999. — С. 66–68.

43. Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Окишев К.Ю., Яковлева И.Л. Закономерности образования феррита из гамма-фазы в безуглеродистых сплавах Fe–9%Cr. // XV Уральская школа металлосведов-термистов «Актуальные проблемы физического металлосведования сталей и сплавов». Тезисы докладов. — Екатеринбург, 2000. — С. 61.

44. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л., Карзунов С.Е. Термодинамическая модель образования бейнита. // XVI Уральская Школа металлосведов-термистов «Проблемы физического металлосведования перспективных материалов». Тезисы докладов. — Уфа, 2002. — С. 4.

45. Окишев К.Ю. Кинетическая теория критических скоростей закалки. // V Уральская школа-семинар металлосведов-молодых учёных. Сборник тезисов. — Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2003. — С. 13.

46. Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Окишев К.Ю., Яковлева И.Л. Закономерности фазового  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения в сплавах Fe–Mn. // XVII Уральская школа металлосведов-термистов «Актуальные проблемы физического металлосведования сталей и сплавов» (Киров, 2-6 февраля 2004 г.). Тезисы докладов. — Киров: Изд-во ВятГУ, 2004. — С. 19–20.

47. Окишев К.Ю. Кинетика образования пакетного мартенсита. // Материалы VII международной научно-технической конференции «Уральская школа-семинар металлосведов-молодых учёных». — Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2006. — С. 69.

48. Okishev K.Yu., Mirzayev D.A. Calculation of hydrogen solubility in iron-vanadium alloys. // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Abstracts. Vol. 1. — Kazan: Innovation Publishing House “Butlerov Heritage”, 2009. — P. 439.

49. Окишев К.Ю. Расчёт диаграмм изотермического распада аустенита в легированных сталях. // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов: Труды X Российского семинара. — Курган: Изд-во КГУ, 2010. — С. 65–66.

50. Mirzoev A.A., Rakitin M.S., Mirzayev D.A., Okishev K.Yu. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on first-principles calculation results. // Thermodynamics 2011 (31 August–3 September 2011, Athens, Greece). Book of Abstracts. — P. 524.

51. Mirzaev D.A., Okishev K.Yu., Mirzoev A.A., Rakitin M.S. Thermodynamic theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on *ab initio* modelling results. // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Abstracts. Vol. I. — Samara: Samara State Technical University, 2011. — P. 226–227.
52. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Шабуров А.Д. Взаимодействие растворённого водорода с примесями замещения в  $\alpha$ -железе. // Физические свойства металлов и сплавов: сб. тезисов докладов VI Всероссийской научно-технической конференции. — Екатеринбург: УрФУ, 2011. — С. 143.
53. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А. Термодинамическая модель взаимодействия вакансий с атомами водорода в  $\alpha$ -железе. // Физические свойства металлов и сплавов: сб. тезисов докладов VI Всероссийской научно-технической конференции. — Екатеринбург: УрФУ, 2011. — С. 145.
54. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. Моделирование кинетики превращений аустенита в сталях. // XXI Уральская школа металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: Материалы международной конференции. — Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И.Носова, 2012. — С. 22.
55. Окишев К.Ю. Кинетические уравнения превращений аустенита. // XXI Уральская школа металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: Материалы международной конференции. — Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И.Носова, 2012. — С. 23.
56. Mirzoev A.A., Mirzaev D.A., Okishev K.Yu. Ab initio calculations and the theory of hydrogen solubility in binary iron alloys. // Ab initio Description of Iron and Steel: Thermodynamics and Kinetics. — Ringberg Castle, 2012. — P. 81. (International workshop at Ringberg Castle, Tegernsee, Germany; 29 April – 4 May 2012.)