

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО БЕЙНИТНОГО ФЕРРИТА И АУСТЕНИТА СТАЛЕЙ С БЕСКАРБИДНЫМ БЕЙНИТОМ

Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Булдашев И.В., Окишев К.Ю.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

Аннотация

Постановка задачи: известно, что в сталях, легированных алюминием и кремнием, при распаде переохлажденного аустенита возможно образование бескарбидного бейнита. В последние годы кремнистые стали с «бескарбидным бейнитом» начали использовать для производства труб после того, как Бхадешия в ряде работ обнаружил высокий потенциал увеличения их конструкционной прочности. Основной особенностью подобных сталей является превращение аустенита в феррит, который имеет не кубическую, а тетрагональную решетку. Используя методы первопринципного моделирования, Бхадешия рассчитал диаграмму равновесия тетрагонального феррита (α') и аустенита (γ), причем оказалось, что равновесная концентрация углерода в феррите много-кратно превосходит таковую в кубическом феррите, чем и объяснялась причина роста прочности. Однако указанный расчет имеет ряд серьезных недостатков и скорее является качественным. **Цель работы, новизна:** в настоящей работе впервые проведен термодинамический анализ равновесия тетрагонального феррита и аустенита на примере сплавов Fe-C, но при запрете на выделение карбида в ходе бейнитного превращения. **Используемые методы:** Анализ основан на модели регулярного твердого раствора внедрения Чипмана. Химические потенциалы вычислялись суммированием соответствующих выражений для α -фазы с кубической решеткой и «тетрагональных» добавок по теории Зинера-Хачатурияна. Условие равенства химических потенциалов компонентов для двух фаз позволило рассчитать граничные концентрации углерода в α - и γ -фазах. **Результаты:** установлено, что в тетрагональной α -фазе рассчитанная концентрация углерода в 40-60 раз выше, чем для обычного кубического феррита, находящегося в равновесии с γ -фазой. **Практическая значимость:** это подтверждает качественные выводы Бхадешии и открывает новые возможности конструирования высокопрочных сталей со структурой бескарбидного бейнита.

Ключевые слова: тетрагональность, бейнитный феррит, химическое равновесие, теория Зинера-Хачатурияна

Введение

Существует несколько температурных интервалов распада переохлажденного аустенита углеродистых и легированных сталей, различающихся структурной формой и фазовым составом продуктов превращения [1]. Бейнит, возникающий на промежуточной ступени, похож на мартенсит, однако рейки верхнего бейнита содержат выделения Fe_3C параллельно боковой грани, тогда как в пластинах нижнего бейнита выделения цементита ориентированы под углом 60–70° к оси пластины. Выделение частиц цементита, по-видимому, не является необходимым признаком бейнитной реакции, так как во многих сталях, в особенности легированных алюминием и кремнием, вообще возникает бескарбидный верхний и нижний бейнит [1–3]. Появление бескарбидного верхнего бейнита как будто наблюдали в сталях 18Х2Н2М, 15ХН3МФ и им подобных.

Образование бескарбидного бейнита α' должно проходить по реакции $\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha'$, где γ – аустенит исходного состава, γ' -фаза обогащена углеродом, а ферритная α' -фаза обеднена им. При изотермической выдержке составы γ' - и α' -фаз приближаются к граничным концентрациям двухфазной области $\gamma' + \alpha'$. Следовательно, устойчивость γ -фазы нарастает при увеличении длительности выдержки. Если мартенситная точка остаточного аустенита лежит ниже комнатной температуры, то бескарбидный бейнит фактически оказывается аустенитно-ферритной структурой. Последующий отпуск приводит к дополнительному перераспределению углерода между аустенитом и ферритом, что влияет на количество остаточного аустенита, содержание в нем углерода, устойчивость и уровень свойств. Изотермически закаленная сталь с бескарбидным бейнитом обладает [1–3] высоким уровнем конструкционной прочности, тогда как появление частиц карбида приводит к резкому снижению сопротивления удару.

Таким образом, в сталях с бескарбидным бейнитом возникает равновесие феррит-аустенит, которое можно изучать при низких температурах.

Бхадешия одним из первых обратил внимание [4–5] на отмеченные свойства кремнистых сталей. Им были разработаны новые высококарбидистые Mn-Si-стали, в которых при изотермической закалке возникают тонкие (до 20 нм) пластины или рейки бейнитного феррита и сохраняется остаточный аустенит, который при пластической деформации превращается в мартенсит, что обеспечивает прекрасное сочетание пластичности и прочности.

Удивительным явилось то обстоятельство, что бейнит в этих сталях имеет тетрагональную кристаллическую решетку, что ранее не наблюдалось, вероятно, вследствие выделения карбидов. Факт тетрагональности подтвержден прямыми экспериментами в работе [6]. Бхадешия представил [7] диаграмму равновесия тетрагонального феррита (α') и аустенита (γ) при различных температурах. Оказалось, что равновесная концентрация углерода в феррите увеличилась при этом многократно. Однако проведенный автором расчет изменения энергии растворения углерода при переходе от кубического к тетрагональному ферриту имеет ряд серьезных недостатков. В кубическом феррите углерод равномерно распределен между тремя подрешетками октапор (x -, y -, z -типа). Бхадешия, как обычно при первопринципных расчетах, использовал периодические граничные условия, а в суперячейку помещал единственный атом углерода. Такие условия «транслируют» данный атом всегда в подрешетку одного вида. Поэтому фактически Бхадешия рассчитал энергию растворения углерода в кубическом феррите с содержанием углерода 1,3 мас.%. В естественных условиях такой кубический феррит не стабилен; подобно мартенситу он должен приобрести тетрагональную решетку, вытянутую вдоль оси z с отношением $c/a=1,059$ [8]. В реальности, чтобы создать такой кубический феррит, необходимо к тетрагональному кристаллу приложить сжимающее вдоль оси z и растягивающие вдоль осей x и y напряжения, которые увеличат полную энергию системы за счет дополнительного вклада упругой энергии. Эта добавочная энергия должна приводить к увеличению энергии растворения углерода в кубической ферритной фазе. Второй недостаток подхода состоит в том, что не был выполнен учет изменения энтропии углерода при переходе от неупорядоченного распределения к упорядоченному в z -подрешетке для тетрагонального феррита. Полученная Бхадешия фазовая диаграмма важна для понимания направлений развития данного класса сталей. Од-

нако точный расчет такой диаграммы возможен только при знании химических потенциалов углерода и железа применительно на первых шагах к углеродистым сталям. В связи с этим данная статья посвящена анализу химических потенциалов тетрагонального феррита (α') и строгому расчету диаграммы равновесия $\gamma \rightleftharpoons \alpha'$.

Химические потенциалы компонентов кубического феррита

Теория идеальных растворов внедрения, в том числе углерода в железе, была разработана в работах [9–10]. На ее основе получено выражение для термодинамической вероятности W и энтропии S распределения n атомов углерода по βN октаэдрическим порам решетки железа:

$$S = k_B \ln W = -k_B \left(n_C \ln \frac{n_C}{\beta N - n_C} + \beta N \ln \frac{\beta N - n_C}{\beta N} \right), \quad (1)$$

где n_C и N – количество растворенных атомов углерода и атомов растворителя, а β – число октаэдрических пор, приходящихся на атом железа ($\beta=1$ для ГЦК и $\beta=3$ для ОЦК решетки железа).

Энтропийные вклады в молярные химические потенциалы компонентов составят:

$$\begin{aligned} \mu_{C(S)}^a &= RT \ln \frac{x_C^a}{3 - 4x_C^a}; \\ \mu_{C(S)}^\gamma &= RT \ln \frac{x_C^\gamma}{1 - 2x_C^\gamma}; \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} \mu_{Fe(S)}^a &= RT \ln \frac{3 - 4x_C^a}{3(1 - x_C^a)}; \\ \mu_{Fe(S)}^\gamma &= RT \ln \frac{1 - 2x_C^\gamma}{1 - x_C^\gamma}, \end{aligned} \quad (2b)$$

где x_C и x_{Fe} – атомные доли углерода и железа в α - или γ -растворах.

Если за стандартное состояние углерода в растворе принять графит, то его растворение в железе формально можно разделить на ряд этапов: 1) диссоциация графита на отдельные атомы C с учетом энергии нулевых колебаний; 2) помещение атомов C в октаэдрические поры железа, при котором возникает потенциальная энергия E связи $C-Fe$, кинетическая энергия и энтропия колебаний атомов углерода; 3) включение взаимодействия ΔU атомов углерода друг с другом в образце, содержащем N атомов железа, которое изменит и вибрацион-

ную энтропию ΔS^* . Поскольку два первых вклада пропорциональны числу атомов C , то они войдут только в химический потенциал атомов углерода. Обозначим их сумму как ${}^0\Phi_C$. Третье слагаемое при точном расчете имеет вид

$$\beta \left(\frac{x_C}{\beta(1-x_C)} \right)^2 (\Delta U - T\Delta S^*),$$

поэтому после дифференцирования оно войдет в выражения для химических потенциалов обоих компонентов [10]:

$$\mu_{Fe} = {}^0G_{Fe} + \beta \left(\frac{x_C}{\beta(1-x_C)} \right)^2 (\Delta U - T\Delta S^*) + \beta \cdot RT \ln \frac{\beta(1-x_C) - x_C}{\beta(1-x_C)}, \quad (3a)$$

$$\mu_C = {}^0G_C^{\text{rp}} + \Phi_C^0 - 2 \frac{x_C}{(1-x_C)} (\Delta U - T\Delta S^*) + RT \ln \frac{x_C}{\beta(1-x_C) - x_C}, \quad (3b)$$

где ${}^0G_{Fe}$ – свободная энергия чистого α - или γ -железа, а ${}^0G_C^{\text{rp}}$ – свободная энергия графита. Уравнения (3a, б) отражают модель регулярных растворов внедрения, использованную в работах Чипмана, Агрена и др. В отечественной литературе широкое распространение получила также модель блокировки, разработанная Темкиным, Шварцманом и Могутновым [10]. Согласно ей

$$\mu_C = {}^0G_C^{\text{rp}} + \Phi_C^0 + \frac{\beta}{m} \ln \left(\frac{x_C}{\beta(1-x_C) - mx_C} \right); \quad (4a)$$

$$\mu_{Fe} = {}^0G_{Fe} + \frac{\beta}{m} \ln \left(\frac{\beta(1-x_C) - mx_C}{\beta(1-x_C)} \right), \quad (4b)$$

где ${}^0\Phi_C$ – свободная энергия перехода 1 моля атомов углерода из графита в бесконечно разбавленный раствор углерода в железе; ${}^0G_{Fe}$ – молярная свободная энергия чистого α - или γ -железа. Для аустенита принимают $m^\gamma = 4$, что соответствует образованию кластеров Fe_2C . Для феррита мы примем также $m^\alpha = 4$, поскольку первопринципное моделирование также выявило отталкивание центрального атома C от окружающих его атомов углерода [11].

В этой модели химические потенциалы компонентов, рассчитанные Могутновым [10], имеют следующий вид:

$$\tilde{\mu}_{Fe}^\gamma = {}^0G_{Fe}^\gamma + \frac{1}{4} RT \ln \frac{1-5x_C^\gamma}{1-x_C^\gamma} - 3035 \left(\frac{x_C^\gamma}{1-x_C^\gamma} \right)^2; \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_C^\gamma &= {}^0G_C^{\text{rp}} + 40290 - 12,89T + \\ &+ 6070 \frac{x_C^\gamma}{1-x_C^\gamma} + RT \ln \frac{x_C^\gamma}{1-5x_C^\gamma}; \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\tilde{\mu}_{Fe}^\alpha = {}^0G_{Fe}^\alpha + \frac{3}{4} RT \ln \frac{1-\frac{7}{3}x_C^\alpha}{1-x_C^\alpha}; \quad (5b)$$

$$\tilde{\mu}_C^\alpha = {}^0G_C^{\text{rp}} + 95818 - 41,92T + RT \ln \frac{x_C^\alpha}{1-\frac{7}{3}x_C^\alpha}. \quad (5c)$$

Химические потенциалы компонентов тетрагонального феррита

При переходе к тетрагональному ферриту возникают поправки к выражениям (5b) и (5c): $\Delta\mu_C^{\alpha'}$ и $\Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}$, обусловленные упорядочением атомов углерода в одной (z -) из существующих подрешеток внедрения. Следовательно, для полных химических потенциалов компонентов имеем

$$\mu_C^{\alpha'} = \mu_C^\alpha + \Delta\mu_C^{\alpha'}; \quad \mu_{Fe}^{\alpha'} = \mu_{Fe}^\alpha + \Delta\mu_{Fe}^{\alpha'}. \quad (6)$$

Такое разделение удобно еще и потому, что в теории К. Зинера [12] и А. Хачатурияна [13] свободная энергия сплава в упорядоченном состоянии также разделена на два аналогичных слагаемых.

Идея их теории заключается в том, что избыток атомов C в октапорах одного, например, z -типа по сравнению с хаотическим распределением создает анизотропную деформацию кубической решетки или «эффективное» напряжение, которое заставляет упругие диполи ориентироваться вдоль оси z . Согласно данной теории свободная энергия системы атомов углерода в альфа-фазе железа при z -упорядочении с параметром порядка η и заданных температуре и концентрации углерода имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta G(c, T, \eta) &= G^{\alpha'}(c, T, \eta) - G^{\alpha'}(c, T, 0) = \\ &= -\frac{1}{3} Nc^2 \lambda_0 \eta^2 + \frac{k_B T n_C}{3} \left[2(1-\eta) \ln(1-\eta) + \right. \\ &\quad \left. (1+2\eta) \ln(1+2\eta) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где $\eta = \frac{n_c^z - \frac{1}{3}n_c}{\frac{2}{3}n_c}$ есть параметр порядка, отражающий избыток атомов углерода в z -октаэдрических порах по сравнению с тем количеством, которое должно быть при равномерном

заполнении атомами углерода пор типа z , x , и y ($n_c^x = n_c^y = n_c^z = \frac{n_c}{3}$). В выражении (7) λ_0 – параметр

деформационного взаимодействия, $c = \frac{n_c}{N} = \frac{x_c}{1-x_c}$,

T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана; $G(c, T, 0)$ – свободная энергия раствора при $\eta = 0$, т.е. в неупорядоченном состоянии.

Для того чтобы свободную энергию отнести к одному молю твердого раствора, следует положить

$N = N_0(1-x_c^\alpha)$, а $n_c = N_0 \cdot x_c^\alpha$, где N_0 – число Авогадро. Отметим, что при точном расчете энтропийного слагаемого в квадратных скобках выражения (7) для свободной энергии $G(c, T, \eta)$

возникает слагаемое $-RT \cdot x_c^\alpha \ln 3$, где число 3 отражает количество октаэдрических пор, приходящихся на атом железа в ОЦК-решетке. Именно это слагаемое обеспечивает требуемую отрицательность энтропийного вклада. Несомненно, что такое слагаемое появлялось в расчетах Зинера и Хачатуриана, однако в явном виде в их работах оно не записано. По-видимому, авторы полагали, что аналогичный вклад содержится и в функции $G(c, T, 0)$ для неупорядоченного феррита, а потому эти вклады взаимно сокращаются. Следуя традиции, мы также опустили данное слагаемое. Ошибки при этом не возникает, потому что эта величина, содержащаяся в уравнении для свободной энергии неупорядоченного феррита, автоматически переходит и в термодинамическую функцию тетрагонального феррита.

В равновесном состоянии степень порядка η имеет [13] температурную и концентрационную зависимость вида

$$\frac{k_B T (1-x_c^\alpha)}{\lambda_0 x_c^\alpha} = \frac{\eta}{\ln \left(\frac{1+2\eta}{1-\eta} \right)}. \quad (8)$$

Детальный анализ устойчивости процесса упорядочения [14] показал, что зависимость (8) проявляется только на интервале $0,5 \leq \eta \leq 1$. Значение $\eta=0,5$ является критическим. При соответствующей этому значению температуре T_c

$$T_c = 0,361 \frac{\lambda_0}{k_B} \frac{x_c^\alpha}{1-x_c^\alpha} \quad (9)$$

должен проявиться фазовый переход типа порядок-беспорядок. Прохождение через эту температуру в условиях нагрева будет сопровождаться скачкооб-

разным снижением степени порядка от 0,5 до нуля. В случае охлаждения порядок также возникает скачкообразным образом. При расчете добавок к химическим потенциалам, вызванных возникновением тетрагональности, важно учесть, что оба слагаемых в (7) являются произведением функций от концентрации x_c^α (или x_{Fe}^α) и степени порядка η , которая в свою очередь согласно (8) зависит от концентрации, то есть

$$\Delta G = \Lambda_1(x_c^\alpha) R_1(\eta) + \Lambda_2(x_c^\alpha) R_2(\eta).$$

По правилу дифференцирования произведений

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_c^\alpha} \Delta G = & \frac{\partial \Lambda_1}{\partial x_c^\alpha} R_1(\eta) + \frac{\partial \Lambda_2}{\partial x_c^\alpha} R_2(\eta) + \\ & + \left(\Lambda_1 \frac{\partial R_1}{\partial \eta} + \Lambda_2 \frac{\partial R_2}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \eta}{\partial x_c^\alpha}. \end{aligned}$$

Но так как функции Λ_1 и Λ_2 не зависят от η , их можно внести под знак дифференцирования, и тогда в скобках окажется производная $\left(\frac{\partial \Delta G_y}{\partial \eta} \right)_{x_c^\alpha}$,

которая для равновесных условий равна нулю. Следовательно, дифференцирование по η при расчетах химических потенциалов снимается. Результаты расчета «тетрагональных» добавок к химическим потенциалам компонентов таковы:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_c^\alpha = & -\frac{2}{3} \eta^2 N_0 \lambda_0 \frac{x_c^\alpha}{1-x_c^\alpha} + \\ & + \frac{1}{3} RT \left[2(1-\eta) \ln(1-\eta) + \right. \\ & \left. + (1+2\eta) \ln(1+2\eta) \right]; \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\Delta \mu_{Fe}^\alpha = \frac{1}{3} N_0 \left(\frac{x_c^\alpha}{1-x_c^\alpha} \right)^2 \lambda_0 \eta^2. \quad (10b)$$

Уравнения равновесия и расчет фазовой диаграммы

Используя условия химического равновесия двух неупорядоченных фаз

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\gamma; \quad (11a)$$

$$\mu_{Fe}^\alpha = \mu_{Fe}^\gamma \quad (11b)$$

и подставив в них выражения (5а–г), получим систему двух трансцендентных уравнений относительно x_c^α и x_c^γ :

$${}^0G_{Fe}^{\gamma} - {}^0G_{Fe}^{\alpha} + \frac{RT}{4} \left(\ln \left(\frac{1-5x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right) - 3 \ln \left(\frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right) \right) - 3035 \left(\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right)^2 = 0; \quad (12a)$$

$$55528 - 29,03T - 6070 \frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} - RT \ln \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-5x_C^{\gamma}} \cdot \frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha}}{x_C^{\alpha}} \right) = 0. \quad (12b)$$

Аналогичные условия

$$\mu_C^{\alpha'} = \mu_C^{\gamma}; \quad \mu_{Fe}^{\alpha'} = \mu_{Fe}^{\gamma} \quad (13)$$

для случая равновесия тетрагонального бейнита с аустенитом приводят при использовании выражений (6), (9а, б) и (11а, б) к следующей системе трансцендентных уравнений:

$${}^0G_{Fe}^{\gamma} - {}^0G_{Fe}^{\alpha} + \frac{RT}{4} \left(\ln \left(\frac{1-5x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right) - 3 \ln \left(\frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} \right) \right) - 3035 \left(\frac{x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} \right)^2 - \frac{1}{3} N_A \left(\frac{x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} \right) \lambda_0 \eta^2 = 0; \quad (14a)$$

$$55528 - 29,03T - 6070 \frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} - RT \ln \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-5x_C^{\gamma}} \cdot \frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha'}}{x_C^{\alpha'}} \right) - \frac{2}{3} \eta^2 N_A \lambda_0 \frac{x_C^{\alpha'}}{1-x_C^{\alpha'}} + \frac{1}{3} RT (2(1-\eta) \ln(1-\eta) + (1+2\eta) \ln(1+2\eta)) = 0. \quad (14b)$$

Решение систем уравнений (10а, б) и (14а, б) для различных значений температуры было выполнено численно в программном пакете Mathcad.

Значения разности свободных энергий гам-

ма- и альфа-фаз чистого железа взяты из монографии [10]. Как известно, значение константы деформационного взаимодействия λ_0 достоверно неизвестно. Расчеты методами компьютерного моделирования [15–19] дают значения от 5,5 до 10,7 эВ/атом, причем первое относится к ситуации, когда углерод уже способен образовывать плоские кластеры [17]. Поэтому первый расчет был проведен для значения $\lambda_0=8,5$ эВ/атом (отметим, что энергия деформационного взаимодействия в формуле (7) входит со знаком минус, поэтому λ_0 – величина положительная). Результаты расчета граничных концентраций углерода в феррите с кубической решеткой и в аустените показаны на рис. 1. В области температур 1184 > T > 996 К они совпадают с данными [10]. Однако для случая равновесия тетрагонального бейнита и аустенита в области температур 500–900 К уравнения (14а, б) не имели действительных решений, что связано с присутствием в них слагаемого $\ln(1-5x_C^{\gamma})$, поскольку в этой области температур корень $x_C^{\gamma} > 0,2$, и тогда в уравнении (14а) возникает логарифм отрицательного числа.

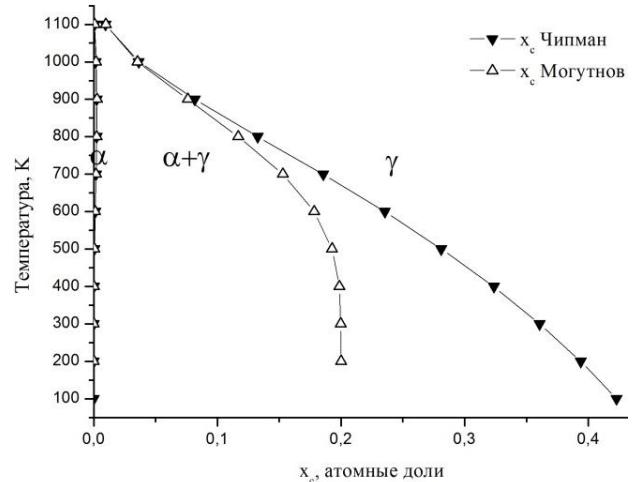


Рис. 1. Результаты расчетов равновесных составов феррита и аустенита в сплавах железо-углерод. Термодинамические функции из (12а) и (12б)

Поэтому для аустенита пришлось отказаться от модели блокировки, тем более что в последнее время против нее выдвинуты серьезные принципиальные возражения. Первопринципные расчеты показали [20, 21], что отталкивание в первой координационной сфере существенно слабее, чем во второй. Поэтому применительно к аустениту модель блокировки была заменена на известную модель регулярных растворов Чипмана [15], в которой выражения для химических потенциалов содержат более приемлемое для нашего случая слагаемое $\ln(1-2x_C^{\gamma})$.

Модель Чипмана [22] можно рассматривать как приближение регулярного твердого раствора внедрения [10]. Согласно ей химические потенциалы для компонентов раствора углерода в ГЦК-железе определяются выражениями:

$$\mu_{Fe}^{\gamma} = {}^0G_{Fe}^{\gamma} - 8830 \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right)^2 + RT \left(\frac{1-2x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right); \quad (15a)$$

$$\begin{aligned} \mu_C^{\gamma} = {}^0G_c^{\text{rp}} + 72118,6 + 2,72RT \ln T - \\ - 201,35T + 8885,72 \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} \right) + \\ + RT \ln \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} \right). \end{aligned} \quad (15b)$$

Для феррита выражения химических потенциалов сохранены без изменений (см. (5в) и (5г)).

После приравнивания химических потенциалов углерода и железа для неупорядоченных α - и γ -растворов получим вместо (14а) и (14б) новую систему уравнений, связывающую x_C^{α} и x_C^{γ} :

$$\begin{aligned} {}^0G_{Fe}^{\gamma} - {}^0G_{Fe}^{\alpha} - \frac{3}{4}RT \ln \left(\frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right) - \\ - RT \ln \left(\frac{1-x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} \right) - 8830 \left(\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right)^2 = 0; \end{aligned} \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} 23699,4 + 159,43T - 2,72RT \ln T - \\ - 8885,72 \frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} - \\ - RT \ln \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} \cdot \frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha}}{x_C^{\alpha}} \right) = 0. \end{aligned} \quad (16b)$$

Результаты расчетов пограничных концентраций углерода в аустените и кубическом феррите в соответствии с (15а, б) и (16а, б) приведены на рис. 1. Для альфа-фазы результаты расчетов граничных концентраций обоими методами практически совпадают. Они также близки данным Могутнова [10] для рассмотренного им интервала температур. Для аустенита рассчитанные концентрации углерода, как и следовало ожидать, несколько отличаются, причем различие увеличивается по мере понижения температуры.

Уравнения равновесия тетрагонального фер-

рита и аустенита принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} {}^0G_{Fe}^{\gamma} - {}^0G_{Fe}^{\alpha} - \frac{3}{4}RT \ln \left(\frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right) - \\ - RT \ln \left(\frac{1-x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} \right) - 8830 \left(\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right)^2 - \\ - \frac{1}{3}N_A \left(\frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} \right)^2 \lambda_0 \eta^2 = 0; \end{aligned} \quad (17a)$$

$$\begin{aligned} 23699,4 + 159,43T - 2,72RT \ln T - \\ - 8885,72 \frac{x_C^{\gamma}}{1-x_C^{\gamma}} - RT \ln \left(\frac{x_C^{\gamma}}{1-2x_C^{\gamma}} \cdot \frac{1-\frac{7}{3}x_C^{\alpha}}{x_C^{\alpha}} \right) - \\ - \frac{2}{3}\eta^2 N_A \lambda_0 \frac{x_C^{\alpha}}{1-x_C^{\alpha}} + \\ + \frac{1}{3}RT (2(1-\eta)\ln(1-\eta) + (1+2\eta)\ln(1+2\eta)) = 0. \end{aligned} \quad (17b)$$

При использовании модели Чипмана для гамма-фазы систему уравнений равновесия тетрагонального феррита и аустенита (17а) и (17б) удается решить. Результаты расчета для значения энергии деформационного взаимодействия $\lambda_0=8,5$ эВ приведены на рис. 2, а в таблице даны равновесные пограничные концентрации углерода в вариантах кубического и тетрагонального бейнита и аустенита (в % по массе).

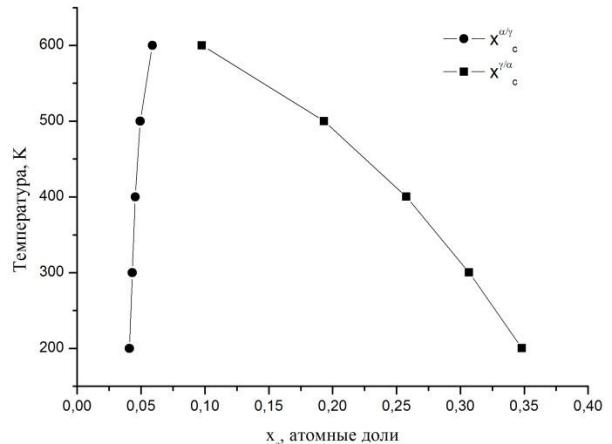


Рис. 2. Граничные концентрации углерода в тетрагональном феррите и аустените, полученные решением системы уравнений (17а)–(17б) в сплавах железо-углерода в условиях, когда выделение Fe_3C подавлено ($\lambda_0=8,5$ эВ)

Результаты расчета равновесных концентраций углерода (масс.%) в кубическом и тетрагональном феррите, граничащем с альфа-фазой, полученные решением системы уравнений (14а)–(14б) в условиях, когда выделение Fe_3C подавлено

Температура, К	Нететрагональный феррит		Тетрагональный феррит							
			$\lambda_0=10,5$ эВ/атом		$\lambda_0=8,5$ эВ/атом		$\lambda_0=6,5$ эВ/атом		$\lambda_0=2,73$ эВ/атом	
	C_α	C_γ	C_α	C_γ	C_α	C_γ	C_α	C_γ	C_α	C_γ
100	$7,99 \cdot 10^{11}$	13,609								
200	0,000007	12,267	0,722	10,43	0,909	10,30	1,222	10,08	3,296	7,999
300	0,000398	10,816	0,754	8,85	0,959	8,694	1,309	8,402	3,977	4,170
400	0,0032	9,3325	0,785	7,15	1,015	6,947	1,406	6,550		
500	0,01097	7,7566	0,842	5,21	1,105	4,904	1,578	4,222		
600	0,0242	6,2130	0,962	3,02	1,328	2,276				
700	0,03933	4,6720								
800	0,0497	3,1802								
900	0,04989	1,8749								
1000	0,03427	0,8035								
1100	0,01402	0,2084								

По отношению к кубическому, содержание углерода в тетрагональном феррите много-кратно увеличилось. Например, при $T=600$ К для кубического феррита оно составляет 0,024 масс.%, тогда как в тетрагональном бейните – 1,3%, т.е. увеличилось в 60 раз! Этот результат качественно подтверждает вывод Бхадешиа о том, что деформационные взаимодействия атомов С в тетрагональном бейните являются главной причиной повышенного содержания углерода в нем. Изменения температуры от 500 до 800 К приводят к относительно небольшому росту концентрации углерода в бейните. Полученный результат в какой-то мере является удивительным. Если исходный аустенит имеет концентрацию углерода 1,3% или меньше, то образование бейнита при этих температурах вообще не будет сопровождаться изменением содержания углерода, подобно образованию массивного феррита. Несомненно, что данный эффект требует экспериментальной проверки.

Следует учитывать, что легирующие элементы, взаимодействующие с углеродом, такие как Si, Mn, Al и др., могут изменять константу деформационного взаимодействия. Поэтому было изучено влияние величины λ_0 на граничные концентрации. Результаты расчета равновесных концентраций для различных значений

λ_0 показаны на **рис. 3** и в приведены в таблице, представленные в масс.%. Увеличение λ_0 до 10,5 эВ привело к уменьшению концентрации углерода в тетрагональном бейните, при этом равновесная концентрация углерода в аустените заметно уменьшилась. Отметим, что в этом случае корни системы уравнений (17а) и (17б) были получены для всех температур от 200 до 600 К. Для более низкого значения параметра деформационного взаимодействия 6,5 эВ/атом корни системы уравнений были найдены только для температур в диапазоне 200–500 К (см. **таблицу**). Мы считаем, что исчезновение корней связано с жестким условием устойчивости: $\eta \geq 0,5$. И в этом случае по-прежнему продолжается увеличение равновесной концентрации углерода в альфа-фазе при уменьшении параметра λ_0 . При значении $\lambda_0=2,73$ эВ/атом, принятого Хачатурияном [13], корни уравнения были получены лишь в температурном интервале ниже 300 К. Но для этой области наблюдается самая высокая равновесная концентрация углерода в феррите 3,3% по массе, т.е. возрастание равновесной концентрации углерода при уменьшении параметра λ_0 продолжается. Вероятно, при дальнейшем уменьшении этого параметра будет наблюдаться максимум, а затем резкий спад до значений, соответствующих кубическому ферриту.

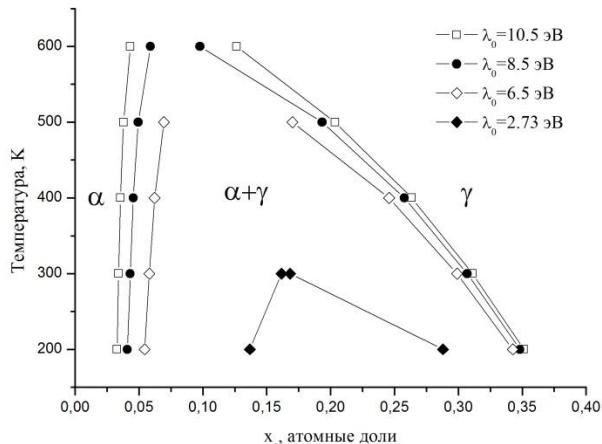


Рис. 3. Равновесные составы тетрагонального феррита и аустенита в сплавах железо-углерод, полученные решением системы уравнений (17а)–(17б) для различных значений λ_0

Итоги работы

Основываясь на физической термодинамике сплавов железо-углерод и теории Зинера-Хачатурияна для деформационного взаимодействия атомов углерода в мартенсите, построены химические потенциалы углерода и железа для тетрагонального феррита. Отличие представленной теории от теории Бхадешии состоит в том, что в ней корректно учтено не только изменение энергии при z -упорядочении атомов углерода, но и энтропии, связанной с этим процессом. Основываясь на условии равенства химических потенциалов, записаны уравнения равновесия компонентов и найдены их решения для различных температур и значений параметра деформационного взаимодействия, а также построены диаграммы фазового равновесия $\alpha_{\text{tetr}} \rightleftharpoons \gamma$.

Проведенный расчет подтверждает гипотезу Бадешия о том, что подавление карбидообразования при формировании бейнита (бескарбидный бейнит) приводит к тому, что растворимость углерода в нем значительно увеличивается. Наши результаты показывают 60-кратное повышение растворимости углерода, которая может составлять до 1,3 масс.%, что открывает новые возможности конструирования высокопрочных сталей на основе бескарбидного бейнита. Величина растворимости углерода в тетрагональном бейните зависит от температуры и параметра деформационного взаимодействия атомов углерода λ_0 , на которую, вероятно, можно воздействовать целенаправленным легированием.

Список литературы

- Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 228 с.
- Влияние скорости охлаждения на количество остаточного аустенита при бейнитном превращении / В.М. Счастливцев, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина и др. // ФММ. 2014. Т. 18. № 10. С. 1052–1063.
- Получение структуры нижнего бескарбидного бейнита в результате изотермической обработки сталей типа Х3Г3МФС и ХН3МФС / Ю.Н. Симонов, М.Ю. Симонов, Д.О. Панов и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. № 2. С. 4–12.
- Bhadeshia H.K.D.H., 2015, Bainite in steels: theory and practice. Maney Publishing, Leeds, UK. 2015. 616.
- Bhadeshia H.K.D.H., 2013, Carbon in cubic and tetragonal ferrite, Philosophical Magazine, 93, (28–30), 2013, 3714–3725.
- Caballero F.G., Miller M.K., Garcia-Mateo C., 2010, Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel, Acta Materialia, 58, (7), 2010, 2338–2343.
- Jang J.H., Bhadeshia H.K.D.H., Suh D.W., 2013, Solubility of carbon in tetragonal ferrite in equilibrium with austenite, Scripta Materialia, 68, (3–4), 2013, 195–198.
- Курдюмов Г.В. Явления закалки и отпуска стали. М.: Металлургия, 1960. 65 с.
- Kaufman L., Radcliffe S.V., Cohen M., 1967, Thermodynamics of the Bainite Reaction, Trans TMS-AIME, 239, 1967, 313–352.
- Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
- Чирков П.В., Мирзоев А.А. Межчастичный потенциал в системе железо-углерод и проблема мартенситного перехода // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. 2013. Т. 5. № 5. С. 114–118.
- Zener C., 1946, Kinetics of the decomposition of austenite, Trans. AIME, 167, 1946, 550–595.
- Khachaturyan A.G., 1983, Theory of structural phase transformations in solids. John Wiley, New York, NY, 17, 1983, 1733–1743.
- Mirzayev D.A., Mirzoev A.A., Chirkov P.V., 2016, Ordering of Carbon Atoms in Free Martensite Crystals and When Enclosed in Elastic Matrix, Metallurgical and Material Transactions A, 47, (2), 2016, 637–640.
- Ruban A.V., 2014, Self-trapping of carbon atoms in α -Fe during the martensitic transformation. A qualitative picture from ab initio calculations, Physical Review B, 90, (14), 2014, 144106.
- Chirkov P.V., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Investigation of the process of martensite tetrahedral distortion formation by molecular dynamics // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2014. Т. 14. № 2. С. 54–58.
- Udyansky A., Pezold J., Bugaev V.N., et al., 2009, Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in Fe-C martensite formation, Physical Review B, 79, 2009, 224112.
- Udyansky A., Pezold J., Dick A., et al., 2011, Orientational ordering of interstitial atoms and martensite formation in dilute Fe-based solid solutions, Physical Review B, 83, (18), 2009, 184112.
- Fan Zh., Xiao L., Jinxiu Zh., et al., Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. II. Long-wavelength theory of the cubic-to-tetragonal transition, Physical Review B, 52, (14), 2011, 9979–9987.
- Ponomareva A.V., Gornostyrev Y.N., Abrikosov I.A., 2014, Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe, Physical Review B, 90, (1), 2014, 014439.
- Ридный Я.М., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А. Примеси углерода в парамагнитном ГЦК-железе: ab initio моделирование энергетических параметров // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. 2015. Т. 7. № 2. С. 56–63.
- Chipman J., 1972, Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system, Metallurgical Transactions, 3, (1), 1972, 55–64.

Материал поступил в редакцию 27.02.17

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

DOI:10.18503/1995-2732-2017-15-1-27-36

METASTABLE EQUILIBRIUM OF TETRAGONAL BAINITIC FERRITE AND AUSTENITE IN CARBIDE-FREE BAINITIC STEELS

Dzhalal A. Mirzayev – D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation. Phone: +7-312-65-47-13. E-mail: mirzaevda@susu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4696-8258>

Aleksandr A. Mirzoev – D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation. Phone: +7-312-65-47-13. E-mail: mirzoevaa@susu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1527-371X>

Ivan V. Buldashev – Postgraduate Student

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation. Phone: +7-312-65-47-13. E-mail: buldashev.ivan@mail.ru

Konstantin Yy. Okishev – D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation. Phone: +7-312-65-47-13. E-mail: k.okishev@inbox.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6331-3050>

Abstract

Problem Statement: It is a known fact that steels alloyed with aluminium and silicon may see carbide-free bainite form during the process of supercooled austenite decomposition. In recent years silicon steels with “carbide-free bainite” have been used in pipe production. This followed Bhadeshia’s discovery of such steels’ potential for increased structural strength, which was reflected in a number of his papers. The main feature of such steels is the transformation of austenite into ferrite which has a tetragonal rather than a cubic lattice. With the help of first-principles modelling, Bhadeshia came up with a diagramme of tetragonal ferrite (α') and austenite (γ) equilibrium. It turned out that the equilibrium concentration of carbon in ferrite is times higher than in cubic lattice ferrite, which would explain higher strength. However, the above calculation has some major drawbacks and is rather of qualitative nature. **Objectives, Originality:** This paper provides the first thermodynamical analysis of the tetragonal ferrite and austenite equilibrium in Fe-C alloys with no carbides allowed during the bainitic transformation stage. **Methods Applied:** The analysis is based on Chipman’s model of regular interstitial solid solution. The chemical potentials were calculated by adding the corresponding expressions for α -phase with cubic lattice and “tetragonal” additives under the Zener-Khachaturian theory. With the help of the condition of equal chemical potentials of the components of the two phases the authors were able to calculate the borderline concentrations of carbon in α - and γ -phases. **Findings:** It was established that the calculated concentration of carbon in tetragonal α' -phase is 40 to 60 times higher than in the case of common cubic lattice ferrite which is in equilibrium with the γ -phase. **Practical Relevance:** These findings support Bhadeshia’s qualitative conclusions and open up possibilities for designing high-strength carbide-free bainitic steels.

Keywords: Tetragonality, bainitic ferrite, chemical equilibrium, the theory of Zener-Khachaturian.

References

1. Schastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.I. The structure of heat treated steel. Moscow: Metallurgiya, 1994. 228 p. (In Russ.)
2. Schastlivtsev V.M., Kaletina Yu.V., Fokina E.A. et al. The effect of cooling rate on the amount of residual austenite in the bainitic transformation. *Fizika metallov i metallovedenie* [The physics of metals and metallurgy], 2014, vol. 18, no. 10, pp. 1052–1063. (In Russ.)
3. Simonov Yu.N., Simonov M.Yu., Panov D.O. et al. Obtaining the structure of lower carbide-free bainite through isothermal treatment of Kh3G3MFS and KhN3MFS steels. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Physical metallurgy and heat treatment of metals]. 2016, no. 2, pp. 4–12. (In Russ.)
4. Bhadeshia H.K.D.H., 2015, Bainite in steels: theory and practice. Maney Publishing, Leeds, UK. 2015. 616.
5. Bhadeshia H.K.D.H., 2013, Carbon in cubic and tetragonal ferrite, *Philosophical Magazine*, 93, (28–30), 2013, pp. 3714–3725.
6. Caballero F.G., Miller M.K., Garcia-Mateo C., 2010, Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel, *Acta Materialia*, 58, (7), 2010, pp. 2338–2343.
7. Jang J.H., Bhadeshia H.K.D.H., Suh D.W., 2013, Solubility of carbon in tetragonal ferrite in equilibrium with austenite, *Scripta Materialia*, 2013, vol. 68, (3–4), pp. 195–198.
8. Kurdyumov G.V. *Yavleniya zakalki i otpuska stali* [The phenomena of quenched and tempered steel]. Moscow: Metallurgiya, 1960. 65 p. (In Russ.)
9. Kaufman L., Radcliffe S.V., Cohen M., 1967, Thermodynamics of the Bainite Reaction, *Trans TMS-AIME*, 239, 1967, pp. 313–352.
10. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodynamika zhelezougljerodistych splavov* [Thermodynamics of iron-carbon alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 328 p. (In Russ.)
11. Chirkov P.V., Mirzoev A.A. Interparticle potential in the iron-carbon system and the problem of martensitic transition. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Matematika. Mekhanika. Fizika* [Bulletin of South Ural State University. Series: Mathematics. Mechanics. Physics]. 2013, vol. 5, no. 5, pp. 114–118. (In Russ.)
12. Zener C., 1946, Kinetics of the decomposition of austenite, *Trans. AIME*, 167, 1946, pp. 550–595.
13. Khachaturyan A.G., 1983, Theory of structural phase transformations in solids. John Wiley, New York, NY, 17, 1983, pp. 1733–1743.
14. Mirzayev D.A., Mirzoev A.A., Chirkov P.V., 2016, Ordering of Carbon Atoms in Free Martensite Crystals and When En-

- closed in Elastic Matrix, *Metallurgical and Material Transactions A*, 47, (2), 2016, 637–640.
15. Ruban A.V., 2014, Self-trapping of carbon atoms in α -Fe during the martensitic transformation. A qualitative picture from ab initio calculations, *Physical Review B*, 90, (14), 2014, P. 144106.
 16. Chirkov P.V., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Investigation of the process of martensite tetrahedral distortion formation by molecular dynamics. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya* [Bulletin of South Ural State University. Series: Metallurgy], 2014, vol. 14, no. 2, pp. 54–58. (In Russ.)
 17. Udyansky A., Pezold J., Bugaev V.N., et al., 2009, Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in Fe-C martensite formation, *Physical Review B*, 79, 2009, P. 224112.
 18. Udyansky A., Pezold J., Dick A., et al., 2011, Orientational ordering of interstitial atoms and martensite formation in dilute Fe-based solid solutions, *Physical Review B*, 83, (18), 2009, P. 184112.
 19. Fan Zh., Xiao L., Jinxiu Zh., et. al., Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. II. Long-wavelength theory of the cubic-to-tetragonal transition, *Physical Review B*, 52, (14), 2011, P. 9979–9987.
 20. Ponomareva A.V., Gornostyrev Y.N., Abrikosov I.A., 2014, Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe, *Physical Review B*, 90, (1), 2014, P. 014439.
 21. Ridny Ya.M., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. Carbon impurities in the paramagnetic FCC lattice iron: ab initio simulation of the energy parameters. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Matematika. Mekhanika. Fizika* [Bulletin of South Ural State University. Series: Mathematics. Mechanics. Physics]. 2015, vol. 7, no. 2, pp. 56–63.
 22. Chipman J., 1972, Thermodynamics and phase diagram of the Fe-C system, *Metallurgical Transactions*, V. 3, (1), 1972, pp. 55–64.

Received 27/02/17

Образец для цитирования

Метастабильное равновесие тетрагонального бейнитного феррита и аустенита сталей с бескарбидным бейнитом / Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Булдашев И.В., Окишев К.Ю. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №1. С. 27–36. doi:10.18503/1995-2732-2017-15-1-27-36

For citation

Mirzayev D.A., Mirzoev A.A., Buldashev I.V., Okishev K.Yy. Metastable equilibrium of tetragonal bainitic ferrite and austenite in carbide-free bainitic steels. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 1, pp. 27–36. doi:10.18503/1995-2732-2017-15-1-27-36
