

PACS numbers: 05.70.Ln, 64.60.Ej, 64.70.kd, 64.75.Op, 66.30.Fq, 81.10.Jt, 81.30.Kf

Неравновесная термодинамическая модель бездиффузионного превращения аустенита в сплавах на основе железа

С. В. Бобырь

*Институт чёрной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины,
пл. Акад. Стародубова, 1,
49050 Днепр, Украина*

Разработана неравновесная термодинамическая модель бездиффузионного превращения аустенита в железе и сплавах на его основе с учётом действующих в системе внутренних напряжений. Найдены уравнения движения Онзагера для модельной термодинамической системы, описывающей бездиффузионное превращение, и кинетические уравнения для изменения деформаций и скорости роста α -фазы. Построена схема бездиффузионных превращений аустенита, включающая нормальное и мартенситное превращения как предельные случаи.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, бездиффузионное превращение, уравнения движения, сплавы на основе железа, аустенит.

Розроблено нерівноважний термодинамічний модель бездифузійного перетворення аустеніту у залізі та сплавах на його основі з урахуванням діючих у системі внутрішніх напружень. Знайдено Онзагерові рівняння руху для модельної термодинамічної системи, яка описує бездифузійне перетворення, та кінетичні рівняння для зміни деформацій і швидкості росту α -фазы. Побудовано схему бездифузійних перетворень аустеніту, що включає нормальне та мартенситне перетворення як граничні випадки.

Ключові слова: нерівноважна термодинаміка, бездифузійне перетворення

Corresponding author: Sergiy Volodymyrovych Bobyr
E-mail: svbobyр07@gmail.com

*Z. I. Nekrasov Iron and Steel Institute, N.A.S. of Ukraine,
1 Academician Starodubov Sq., 49050 Dnipro, Ukraine*

Citation: S. V. Bobyr, Nonequilibrium Thermodynamic Model of Diffusionless Transformation of an Austenite in Alloys on the Base of Iron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1437–1451 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.11.1437.

ня, рівняння руху, стопи на основі заліза, аустеніт.

Nonequilibrium thermodynamic model of diffusionless transformation of an austenite in iron and alloys based on it is developed, taking into account internal stresses in the system. Onsager motion equations for a model thermodynamic system describing a diffusionless transformation and kinetic equations for changing deformations and growth rates of the α -phase are found. A scheme of diffusionless transformations of austenite is constructed, including the normal and martensitic transformations as limiting cases.

Key words: nonequilibrium thermodynamics, diffusionless transformation, equations of motion, iron-based alloys, austenite.

(Получено 24 апреля 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазовых превращений является одной из важнейших задач физики металлов [1–3]. Фазовые превращения подразделяются на диффузионные и бездиффузионные [1]. Если в сталях и чугунах кинетика превращения аустенита определяется диффузией углерода, это позволяет их отнести к превращениям, контролируемым диффузией [1–4].

Когда скорость превращения определяется скоростью перемещения границы раздела фаз, различающихся только своей кристаллической структурой, превращение называется бездиффузионным [1]. Кинетически при этом различают нормальное полиморфное и мартенситное превращения [1]. При понижении температуры нормального превращения его скорость сначала увеличивается, а затем понижается. Кинетика мартенситного превращения характеризуется очень большой скоростью роста отдельных кристаллов и максимальной объёмной скоростью в начальный момент превращения в изотермических условиях.

Кроме нормального и мартенситного превращений, известны ещё, по крайней мере, две структурные составляющие, образующиеся со сдвиговой («мартенситной») морфологией образования кристаллов — видманштеттенов феррит и игольчатый феррит. Они также могут быть отнесены, с некоторыми упрощающими предположениями, к бездиффузионным превращениям. К тому же, в некоторых сплавах наблюдается протекание мартенситного и нормального превращений при одной температуре [1].

Последовательная теория бездиффузионных превращений должна объяснять это явление.

Таким образом, теоретическое описание процессов бездиффузионных превращений является сложной и актуальной задачей современной физики металлов.

2. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Мартенсит является основой закалённой стали; поэтому изучение механизма и кинетики его превращения по-прежнему представляет чрезвычайный интерес для теории и практики термической обработки.

В работах Г. В. Курдюмова с сотрудниками мартенситное превращение рассмотрено как обычное фазовое превращение в однокомпонентной системе, дополнительно усложнённое влиянием сильного межатомного взаимодействия, которое приводит к развитию значительных напряжений в кристалле мартенсита и матрице [5].

В соответствии с альтернативным механизмом, мартенситное превращение происходит при помощи мгновенного сдвига атомных плоскостей, не требующего термической активации и не связанного с термодинамическими стимулами превращения [1, 6]. При этом фактором, инициирующим превращение, полагают напряжения, возникающие при резком охлаждении образца (закалке) [6].

Рассматривая мартенситное превращение как термически активируемый процесс, Б. Я. Любов для описания его кинетики использовал уравнения нормального превращения [2].

Однако Б. Я. Любов в своей теории не учитывал роли внутренних напряжений, которые могут быть наведены в аустените и возникать в ходе $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

Теория бездиффузионных превращений продолжает развиваться в последнее время (см., например, работы [6–9]), однако влияние внутренних напряжений на превращение с позиций неравновесной термодинамики до сих пор не рассматривалась. Следовательно, актуальными являются вопросы неравновесного термодинамического описания бездиффузионного превращения аустенита с учётом влияния внутренних напряжений.

Целью настоящей работы является анализ бездиффузионного превращения аустенита на основе положений неравновесной термодинамики с учётом влияния внутренних напряжений и нахождение основных кинетических параметров процесса.

3. НАХОЖДЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ И ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Для описания кинетики нормального превращения Б. Я. Любов использовал уравнения неравновесной термодинамики [2]. Изменения в сложной или составной системе при постоянных внешних условиях можно описать как процесс возрастания энтропии. Скорость возрастания энтропии σ можно представить суммой произведений потоков и соответствующих сил для всех субстратов переноса

в количестве N [10–13]:

$$\sigma = (dS / dt)_{\text{необр}} = \sum_{k=1}^N J_k X_k \quad (k = 1, \dots, N), \quad (1)$$

В общем случае потоки могут быть представлены в виде [11, 12]

$$J_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k \quad (i, k = 1, \dots, N), \quad (2)$$

где J_i — потоки, X_k — термодинамические силы, $L_{ik} = L_{ki}$ — кинетические коэффициенты Онзагера [13], i, k — номера зарядов (субстратов переноса).

Необратимое изменение энтропии $dS_{\text{необр}}$ равно сумме изменений энтропии в системе и окружающей среде:

$$dS_{\text{необр}} = dS + dS_{\text{oc}}. \quad (3)$$

В изотермических условиях, когда выделяющееся тепло поглощается окружающей средой, а температура остаётся постоянной,

$$\begin{aligned} dS_{\text{oc}} &= -dQ/T, \quad dQ = dU + PdV, \\ dS_{\text{необр}} &= dS - (dU + PdV)/T = (TdS - dU - PdV)/T. \end{aligned} \quad (4)$$

Так как $dU + PdV - TdS = dG$, и если учесть малую сжимаемость тел в конденсированном состоянии и относительно небольшие давления, то

$$(dS/dt)_{\text{необр}} = -T^{-1}(dG/dt) \approx -T^{-1}(dF/dt), \quad (5)$$

где F — свободная энергия системы.

Изменение свободной энергии в системе с переменным числом частиц и внутренними напряжениями можно представить в виде ([2], с. 142)

$$dF = dF_{\varepsilon} + dF_n = \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik} + \varphi_l dn_l, \quad (6)$$

где dF_{ε} — изменение свободной энергии в системе связанное с внутренними напряжениями, dF_n — изменение свободной энергии в системе, определяемое переменным числом частиц сорта l , σ_{ik} — тензор напряжений, ε_{ik} — тензор деформаций системы, φ_l — химический потенциал l -го элемента системы, n_l — число частиц l -го элемента системы в единице объёма, $l = 1, \dots, N$.

Введём далее некоторые упрощающие предположения.

Во-первых, для бездиффузионного превращения аустенита будем учитывать только один сорт частиц — α -фазы железа n_{α} . Приблизи-

тельно это справедливо и для сплавов железа с близкими элементами (никелем, хромом, кобальтом). При этом, естественно, φ — некоторый эффективный (усреднённый) химический потенциал атомов сплава.

Во-вторых, будем считать деформацию системы трёхосным сжатием—расширением и в выражении для dF_ε учитывать только диагональные компоненты тензоров напряжений и деформаций:

$$\sigma_{ik} = \varepsilon_{ik} = 0, i \neq k, \sigma_{ii} = \sigma, \varepsilon_{ii} = \varepsilon. \quad (7)$$

Изменение внутренней энергии тогда можно представить в виде

$$dF = 3\sigma d\varepsilon + \varphi dn_\alpha, \quad (8)$$

а изменение энтропии —

$$(dS/dt)_{\text{необр}} = -T^{-1}(3\sigma(d\varepsilon/dt) + \varphi(dn_\alpha/dt)). \quad (9)$$

Таким образом, в нашей системе, кроме потока частиц из γ -фазы в α -фазу $J_1 = dn_\alpha/dt$, мы будем также учитывать также изменение величины деформации образца во времени $J_2 = d\varepsilon/dt$. Эти потоки связаны с движущими силами уравнением (2).

Основными движущими силами фазовых превращений в неравновесной термодинамике являются градиенты химических потенциалов [11, 12]. При рассмотрении прерывных систем в качестве термодинамических сил используются конечные перепады химических потенциалов ($\Delta\varphi_i$) при переходе из одного состояния в другое [14, 15].

Если в качестве зарядов процесса бездиффузионного превращения аустенита использовать две величины — концентрацию частиц α -фазы и величину деформации, то, согласно (2), уравнения движения принимают вид:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (10.1)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad (10.2)$$

где $X_1 = \Delta\varphi$ — термодинамическая сила для железа — изменение химического потенциала при переходе частиц из γ -фазы в α -фазу, $X_2 = \Delta\sigma$ — изменение внутреннего напряжения при переходе из γ -фазы в α -фазу.

Система уравнений (10) описывает вклад напряжений и деформаций в бездиффузионное превращение аустенита. Однако в ней нам пока неизвестны коэффициенты уравнений.

Найдём далее выражения для коэффициентов системы уравнений (10).

Коэффициент L_{11} характеризует нормальное превращение:

$$J_1 = dn_\alpha/dt = L_{11}(\varphi_\gamma - \varphi_\alpha). \quad (11)$$

При нормальной кинетике фазового превращения образование центра (частицы) α -фазы происходит через отдельные (независимые) акты отрыва частиц от γ -фазы и присоединения атомов к ферритному центру. Если считать процесс образования α -фазы близким к процессу самодиффузии железа в γ -фазе, то коэффициент L_{11} имеет вид [12]

$$L_{11} = D_\gamma/(RT), \quad (12)$$

где D_γ — коэффициент самодиффузии железа в γ -фазе (или эффективный коэффициент самодиффузии в γ -фазе сплава), T — температура превращения, R — газовая постоянная (8,31 Дж/(К·моль)) [16].

Более подробный и точный вывод выражения для коэффициента L_{11} можно найти в монографии [2]. Для наших целей достаточно использовать выражение (12).

Коэффициент самодиффузии железа принимаем в обычной записи [17]:

$$D_\gamma = D_0 \exp(-U/(kT)) = 4,58 \cdot 10^{-4} \exp(-252000/(RT)), \quad (13)$$

D_0 — множитель, U — энергия активации диффузии.

Коэффициент L_{22} характеризует прямую связь:

$$J_2 = d\varepsilon_\alpha/dt = L_{22}(\sigma_\gamma - \sigma_\alpha), \quad (14)$$

где σ_α — напряжение в α -фазе, σ_γ — напряжение в γ -фазе.

Пусть $\sigma_\gamma = 0$. Учтём, что при трёхосном сжатии–растяжении [18]

$$\sigma_\alpha = \frac{E}{3(1-2\mu)} \frac{\Delta V}{V} = \frac{E}{1-2\mu} \varepsilon_\alpha, \quad (15)$$

где E — модуль упругости стали ($\cong 2,17 \cdot 10^5$ МПа), μ — коэффициент Пуассона ($\cong 0,3$) [19]. Тогда выражение (14) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{d\varepsilon_\alpha}{dt} = L_{22}\sigma_\alpha = L_{22} \frac{E}{1-2\mu} \varepsilon_\alpha = \frac{\nu}{L} \varepsilon_\alpha, \quad (16)$$

где введены следующие величины: ν — скорость распространения микродеформации в образце (~ 1000 м/с) [3], L — характеристическое расстояние, на которое распространяется микродеформация сдвига (размер мартенситных реек или пластин). На начальном

этапе образования структуры сдвига оно имеет величину порядка диаметра аустенитного зерна (~ 100 мкм), а затем при понижении температуры уменьшается [1].

Из уравнения (16) находим, что коэффициент L_{22} равен

$$L_{22} = \frac{v(1 - 2\mu)}{LE}. \quad (17)$$

Перекрёстные коэффициенты $L_{12} = L_{21}$ для неравновесной термодинамической системы с достаточной точностью находим по формулам, предложенным в работе [19]:

$$L_{12} = \sqrt{L_{11}L_{22}} = \sqrt{\frac{D_\gamma}{RT} \frac{v(1 - 2\mu)}{LE}}. \quad (18)$$

Таким образом, мы получили простые дифференциальные уравнения для неравновесной термодинамической системы, описывающие бездиффузионное превращение аустенита с учётом влияния внутренних напряжений.

Запишем уравнения движения нашей системы в виде:

$$dn_\alpha/dt = L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\sigma_\gamma - L_{12}\sigma_\alpha, \quad (19.1)$$

$$d\varepsilon_\alpha/dt = L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\sigma_\gamma - L_{22}\sigma_\alpha. \quad (19.2)$$

Преобразуем вначале уравнение (19.2) с учётом выражения (16). Имеем:

$$d\varepsilon_\alpha/dt + v\varepsilon_\alpha/L = L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\sigma_\gamma, \quad (20)$$

где ε_α — величина деформаций α -фазы. Дифференциальное уравнение (20) при постоянных коэффициентах (температуре) имеет решение

$$\varepsilon_\alpha = \frac{(L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\sigma_\gamma)(1 - 2\mu)}{L_{22}E} (1 - \exp(-vt/L)). \quad (21)$$

Это кинетическое уравнение описывает изменение величины деформации α -фазы во времени. При $t = 0$ $\varepsilon_\alpha = 0$. При отсчёте времени происходит быстрый ($\sim 10^{-6}$ с) процесс перехода к деформации

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\gamma + \Delta\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\gamma + \frac{L_{21}\Delta\varphi(1 - 2\mu)}{L_{22}E}. \quad (22)$$

Из уравнения (22) видно, что остаточная деформация α -фазы после переходного процесса состоит из деформации аустенита ε_γ и добавочной деформации $\Delta\varepsilon_\alpha$. Эта добавочная деформация определяет

изменение объёма образца при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении:

$$\Delta V_{\text{обр}}/V_{\text{обр}} = 3n_{\alpha}\Delta\varepsilon_{\alpha}. \quad (23)$$

Подставив затем выражение (21) в уравнение (15), а затем в (19.1), находим:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\alpha}}{dt} &= L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\sigma_{\gamma} - \frac{L_{12}(L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\sigma_{\gamma})}{L_{22}}(1 - \exp(-vt/L)) = \\ &= L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\sigma_{\gamma} - (L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\sigma_{\gamma})(1 - \exp(-vt/L)) = \\ &= (L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\sigma_{\gamma})\exp(-vt/L). \end{aligned} \quad (24)$$

Из выражения (24) можно сделать вывод о том, что скорость роста частиц α -фазы зависит от напряжений в γ -фазе. Чем больше значения растягивающих напряжений в γ -фазе, тем больше скорость роста ферритных частиц. Скорость роста частиц α -фазы при постоянной температуре очень быстро (экспоненциально) уменьшается во времени, определяя незавершённость превращения.

Интегрирование уравнения (24) при независимых от времени коэффициентах L_{11} и L_{12} позволяет получить кинетическое уравнение для n_{α} :

$$n_{\alpha} = \frac{(L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\sigma_{\gamma})L}{v}(1 - \exp(-vt/L)). \quad (25)$$

В соответствии с уравнением (25) количество образовавшейся α -фазы зависит не только от термодинамической силы, но и от величины напряжений в γ -фазе.

4. ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ БЕЗДИФФУЗИОННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА ПО ПОСТРОЕННОЙ МОДЕЛИ

Прежде чем обсуждать полученные уравнения, введём ещё несколько полезных соотношений, которые характеризуют $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение.

При $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении происходит изменение эффективного атомного объёма решётки железа в рассматриваемом образце, характеризуемое величиной $\Delta V_{\gamma \rightarrow \alpha}$ и относительным изменением объёма $\Delta V_{\gamma \rightarrow \alpha}/V_{\gamma}$. По данным работы [3]

$$\Delta V_{\gamma \rightarrow \alpha} = 0,268 - 1,62 \cdot 10^{-4}T \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (26)$$

Предположим, что при образовании α -фазы относительное изменение объёма определяется добавочной деформацией $\Delta V_{\gamma \rightarrow \alpha}/V_{\gamma} = 3\Delta\varepsilon_{\alpha}$,

а возникающее в α -фазе сжимающее напряжение имеет величину

$$\sigma_{\alpha} = \frac{E}{1 - 2\mu} \Delta\epsilon_{\alpha}. \quad (27)$$

При охлаждении образца сплава на ΔT в его поверхностном слое возникает деформация $\epsilon_{\gamma} \sim \alpha \Delta T$ и соответствующее данной деформации растягивающее напряжение

$$\sigma_{\gamma} = \frac{E}{1 - 2\mu} \alpha \Delta T. \quad (28)$$

Сравнивая между собой значения термодинамических сил, можно выполнить классификацию типов бездиффузионного превращения по кинетическому признаку. Как указано в работе [1] (с. 208), при малых отклонениях системы от равновесия более вероятен рост кристаллов, контролируемый самодиффузией, при больших — кооперативный рост. Один и тот же фазовый переход в однокомпонентной системе при разных внешних условиях может протекать с независимой (или слабо зависящей) от температуры скоростью роста (мартенситная кинетика) и со скоростью, экспоненциально зависящей от температуры при энергии активации близкой к энергии активации самодиффузии (нормальная кинетика).

Параметром, характеризующим отклонение системы от равновесия, служит переохлаждение сплава $\Delta T = A c_3 - T_{\text{превр}}$, где $A c_3$ — температура конца $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при нагреве. Схема превращений для построенной модели приведена на рис. 1.

Итак, при малых ΔT

$$L_{11} \Delta\phi > L_{12} \sigma_{\alpha} > L_{12} \sigma_{\gamma}, \quad (29.1)$$

тогда рост кристаллов α -фазы определяется самодиффузией по нормальному механизму. Однако, как следует из уравнений (19) и (35), и в этом случае вклад деформаций (и напряжений) в кинетику превращения весьма значителен. Для того чтобы соблюдалось условие (29.1), нужно, что бы уровень напряжений в γ - и α -фазе был мал; для α -фазы это возможно только в случае релаксации внутренних напряжений в сплаве при высокой температуре по механизму рекристаллизации.

При увеличении переохлаждения сплава термодинамический стимул и скорость нормального превращения повышается.

При большем ΔT

$$L_{11} \Delta\phi \sim L_{12} \sigma_{\alpha} \sim L_{12} \sigma_{\gamma}, \quad (29.2)$$

Существующие термические напряжения в γ -фазе (28) способ-

T	Ac_3	
		$L_{11}\Delta\phi > L_{12}\sigma_\alpha > L_{12}\sigma_\gamma$ нормальное превращение
	Ac_1	$L_{11}\Delta\phi \sim L_{12}\sigma_\alpha > L_{12}\sigma_\gamma$ сдвиговое + нормальное превращение, видманштеттов феррит
	$M_{ни}$	$L_{11}\Delta\phi < L_{12}\sigma_\alpha, \sigma_\alpha = \sigma_\gamma$
	$M_{на}$	$L_{11}\Delta\phi < L_{12}\sigma_\alpha, \sigma_\alpha < \sigma_\gamma$ сдвиговое превращение, изотермический мартенсит, игльчатый феррит
	$Mк$	$L_{11}\Delta\phi \ll L_{12}\sigma_\gamma$ сдвиговое превращение, атермический мартенсит

Рис. 1. Схема бездиффузионных превращений по построенной модели: Ac_1 — температура начала $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при нагреве сплава, $M_{на}$ — температура начала образования атермического мартенсита при переохлаждении сплава, $Mк$ — температура конца образования мартенсита при переохлаждении сплава.

Fig. 1. Scheme of non-diffusion transformations according to the constructed model: Ac_1 is the temperature of the beginning of $\alpha \rightarrow \gamma$ -transformation when heating the alloy; $M_{на}$ is the temperature, at which the formation of an athermal martensite occurs when the alloy is supercooling; $Mк$ is the temperature of the end of the martensite formation in the supercooling of the alloy.

ствуют образованию α -фазы по сдвиговому механизму; возникающие в α -фазе напряжения компенсируют термические напряжения в γ -фазе. При определённом количестве α -фазы возникает равенство напряжений $\sigma_\alpha = \sigma_\gamma$ и дальнейшее образование α -фазы происходит по нормальному механизму с релаксацией возникающих напряжений путём рекристаллизации.

Следовательно, условие (29.2) соответствует превращению γ -фазы по смешанному механизму, а также образованию видманштеттенового феррита, с последующим выделением α -фазы по нормальному или диффузионному механизму [1].

При некотором переохлаждении $\Delta T_{и}$ компенсация напряжений происходит только при полном превращении γ -фазы в феррит по сдвиговому механизму. При этом

$$L_{11}\Delta\phi \sim L_{12}\sigma_\alpha, \sigma_\alpha = \sigma_\gamma. \quad (29.3)$$

Соответствующая этому переохлаждению температура является точкой начала образования изотермического мартенсита $M_{ни}$; она

близка к A_{c1} и ниже её (рис. 1). Ниже точки $M_{ни}$ образование α -фазы происходит по сдвиговому механизму; однако самодиффузионная компонента процесса имеет ещё значительную величину, оказывая воздействие на морфологию образующихся выделений. При переохлаждении, большем $\Delta T_{н}$,

$$L_{11}\Delta\varphi < L_{12}\sigma_{\alpha}, \sigma_{\alpha} < \sigma_{\gamma}. \tag{29.4}$$

При температурах ниже $M_{ни}$ происходит образование изотермического мартенсита или игольчатого феррита с «речечной» или игольчатой морфологией выделений. Температурная область образования изотермического мартенсита для сплавов системы Fe–24,5% Ni– $x\%$ Mo приведена на рис. 2 [1]. Температура M_d образования мартенсита, активированного пластической деформацией, в этих сплавах несколько ниже температуры термодинамического равновесия аустенита и мартенсита T'_0 , а температура начала образования атермического мартенсита $M_{н}^{ат}$ ниже температуры начала образования изотермического мартенсита $M_{н}^{из}$.

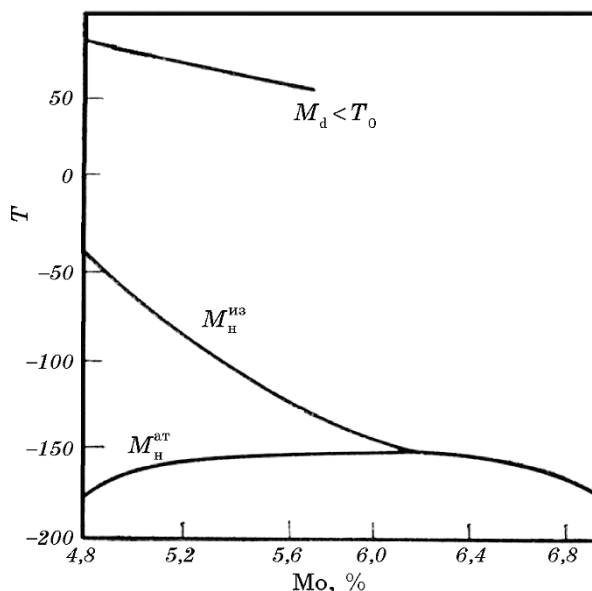


Рис. 2. Температурные области атермической $M_{н}^{ат}$ и изотермической кинетики $M_{н}^{из}$ образования мартенсита в сплавах системы Fe–24,5% Ni при разном содержании Mo [1].

Fig. 2. Temperature regions of athermal $M_{н}^{ат}$ and isothermal kinetics $M_{н}^{из}$ the formation of martensite in Fe–24.5% Ni alloys with different Mo contents [1].

И наконец, при больших ΔT (ниже $M_{на}$)

$$L_{11}\Delta\varphi \ll L_{12}\sigma_{\gamma}. \quad (29.5)$$

Неравенство (29.5) определяет условие образования «атермического» мартенсита, когда самодиффузионная составляющая не оказывает влияния на образование структуры сдвига. Основное влияние на скорость $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, в соответствии с выражением (24), оказывают термические напряжения в γ -фазе. Температурная область образования этой структурной составляющей для реальных сплавов также приведена на рис. 2.

Для того чтобы превращение аустенита в мартенсит происходило с независимой от температуры скоростью роста α -фазы, нужно положить, что коэффициент L_{12} практически не зависит от температуры; это возможно при выполнении условия

$$D_{\gamma}/(TL) = \text{const}. \quad (30)$$

Выполним некоторые оценочные расчёты. Пусть при $T_0 = 400^{\circ}\text{C} \approx 673 \text{ K}$ размер пластин мартенсита составляет $L_0 = 100 \text{ мкм}$. Подстановка значений L_0 и T_0 в равенство (30) позволяет получить эквивалентную зависимость размера мартенситных пластин от тем-

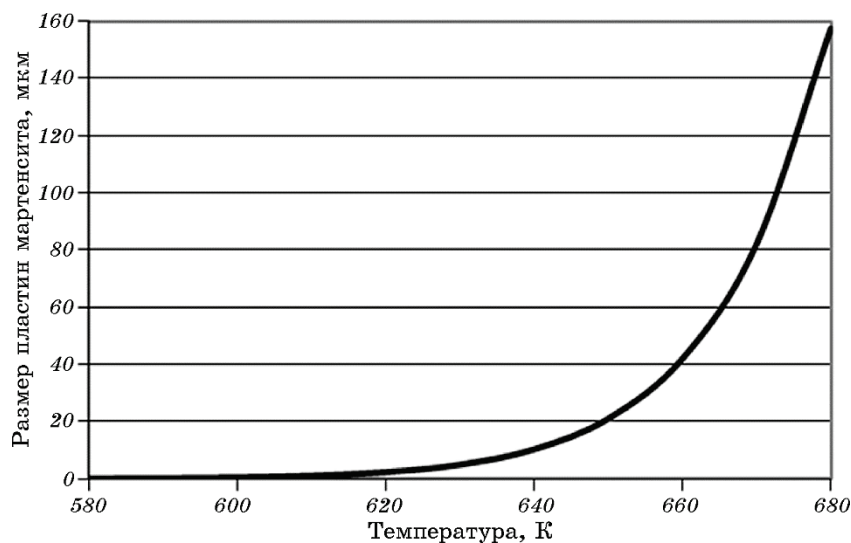


Рис. 3. Расчётная эквивалентная зависимость размера пластин мартенсита от температуры.

Fig. 3. The calculated equivalent dependence of the martensite plate size on temperature.

пературы (рис. 3). При 580 К длина мартенситных пластин, отвечающая условию (30), составляет всего 0,084 мкм. Следовательно, при дальнейшем понижении температуры образование мартенсита будет происходить со снижением скорости $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (но не скорости деформации сдвига), так как вклад диффузионной компоненты в коэффициент L_{12} весьма значителен. Скорость мартенситного превращения в этом случае на много порядков превышает скорость нормального превращения.

Как показывают непосредственные вычисления при указанных параметрах: $L_{11} = 4,3 \cdot 10^{-29}$, $L_{22} = 18,4$, $L_{12} = 0,89 \cdot 10^{-14}$, скорость мартенситного превращения при $T_0 = 400^\circ\text{C}$ примерно в 10^{14} раз больше скорости нормальной (самодиффузионной) компоненты превращения.

Температура, с которой начинается снижение скорости образования мартенсита, может характеризовать температуру конца образования мартенсита M_k , если при этом количество остаточной γ -фазы мало (менее 1,0%).

Снижение скорости образования мартенсита при низких температурах следует учитывать в криогенных технологиях повышения износостойкости сталей и сплавов.

5. ВЫВОДЫ

1. Применение методов неравновесной термодинамики к анализу бездиффузионного превращения аустенита позволило получить систему уравнений для термодинамической системы и обобщить полученные ранее Б. Я. Любовым уравнения для нормального превращения.

2. Найдено кинетическое уравнение для изменения величины деформации α -фазы во времени, из которого следует, что остаточная деформация α -фазы после переходного процесса состоит из деформации аустенита ε_γ и добавочной деформации $\Delta\varepsilon_\alpha$; эта добавочная деформация определяет изменение объема образца сплава при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении.

3. Теоретическое выражение для скорости роста α -фазы, полученное в настоящей работе, учитывает влияние напряжений на процесс превращения аустенита. Показано, что скорость роста частиц α -фазы при постоянной температуре очень быстро (экспоненциально) уменьшается во времени, определяя незавершённость превращения.

4. По построенной модели разработана схема бездиффузионных превращений аустенита, включающая нормальное и мартенситное превращения, как предельные случаи.

5. Рассчитана эквивалентная зависимость размера пластин мартенсита от температуры, обеспечивающая постоянство скорости $\gamma \rightarrow \alpha$ -

превращения в интервале температур; конец этого интервала может характеризовать температуру конца образования мартенсита M_k , если при этом количество остаточной γ -фазы мало (менее 1,0%).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).
2. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Превращения в железе и стали* (Москва: Наука: 1977).
3. Б. Я. Любов, *Кинетическая теория фазовых превращений* (Москва: Металлургия: 1969).
4. С. В. Бобырь, В. И. Большаков, *Успехи физики металлов*, **15**: 145 (2014).
5. Г. В. Курдюмов, *Явления закалки и отпуска стали* (Москва: Металлургиздат: 1960).
6. С. П. Ошкадеров, *Успехи физики металлов*, **12**: 269 (2011).
7. V. A. Lobodyuk, *Успехи физики металлов*, **15**: 173 (2014).
8. O. A. Likhachev and Yu. M. Koval, *Успехи физики металлов*, **16**: 1 (2015).
9. V. A. Lobodyuk, *Успехи физики металлов*, **17**: 89 (2016).
10. L. Onsager, *Phase Transformation in Solid: Conference (Cornwell, 1951)*.
11. И. Пригожин, *Введение в термодинамику необратимых процессов* (Москва: Иностранная литература: 1960) (пер. с англ.).
12. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964) (пер. с англ.).
13. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931).
14. А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, *Диффузионные процессы в металлах* (Киев: Наукова думка: 1966).
15. М. А. Криштал, *Термодинамика, физическая кинетика, структурообразование и свойства чугуна и стали* (Москва: Металлургия: 1971), вып. 4.
16. К. Дж. Смитлз, *Металлы* (Москва: Металлургия: 1980) (пер. с англ.).
17. Д. Ф. Калинович, И. И. Ковенский, М. Д. Смолин, *Український фізичний журнал*, **14**, № 2: 515 (1969).
18. М. В. Белоус, М. П. Браун, *Физика металлов* (Киев: Вища школа: 1985).
19. С. В. Бобырь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 10: 1385 (2014).

REFERENCES

1. Ya. S. Umanskiy and Yu. A. Skakov, *Fizika Metallov* [Physics of Metals] (Moscow: Atomizdat: 1978) (in Russian).
2. G. V. Kurdyumov, L. M. Utevskiy, and R. I. Entin, *Prevrashcheniya v Zheleze i Stali* [Transformations in Iron and Steel] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
3. B. Ya. Lyubov, *Kineticheskaya Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy* [Kinetic Theory of Phase Transformations] (Moscow: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
4. S. V. Bobyr and V. I. Bol'shakov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **15**: 145 (2014) (in Russian).
5. G. V. Kurdyumov, *Yavleniya Zakalki i Otpuska Stali* [Steel Annealing and Tempering Phenomena] (Moscow: Metallurgizdat: 1960) (in Russian).
6. S. P. Oshkaderov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **12**: 269 (2011) (in Russian).

7. V. A. Lobodyuk, *Uspehi Fiziki Metallov*, **15**: 173 (2014).
8. O. A. Likhachev and Yu. M. Koval, *Uspehi Fiziki Metallov*, **16**: 1 (2015).
9. V. A. Lobodyuk, *Uspehi Fiziki Metallov*, **17**: 89 (2016).
10. L. Onsager, *Phase Transformation in Solid. Conference (Cornwell, 1951)*.
11. I. Prigogine, *Vvedenie v Termodinamiku Neobratimyykh Protssessov* [Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes] (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1960) (Russian translation).
12. S. de Groot and P. Mazur, *Neravnovesnaya Termodinamika* [Non-Equilibrium Thermodynamics] (Moscow: Mir: 1964) (Russian translation).
13. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931).
14. A. A. Zhukov and R. L. Snezhnoy, *Diffuzionnye Protssessy v Metallakh* [Diffusion Processes in Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1966) (in Russian).
15. M. A. Krishtal, *Termodinamika, Fizicheskaya Kinetika, Strukturoobrazovanie i Svoystva Chuguna i Stali* [Thermodynamics, Physical Kinetics, Structure Formation and Properties of Cast Iron and Steel] (Moscow: Metallurgiya: 1971), Iss. 4 (in Russian).
16. C. J. Smithells, *Metally* [Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1980) (Russian translation).
17. D. F. Kalinovich, I. I. Kovenskiy, and M. D. Smolin, *Ukrayins'kyi Fizychnyy Zhurnal*, **14**, No. 2: 515 (1969) (in Russian) .
18. M. V. Belous and M. P. Braun, *Fizika Metallov* [Physics of Metals] (Kiev: Vishcha Shkola: 1985) (in Russian).
19. S. V. Bobyr, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 10: 1385 (2014) (in Russian).