

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 05.70.Ln, 61.72.Bb, 61.72.Cc, 64.60.Ej, 66.30.Dn

Неравновесный термодинамический анализ процесса образования карбидов в хромистой стали при отпуске

С. В. Бобырь

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

Выполнен неравновесный термодинамический анализ процесса образования карбидов в хромистой стали при отпуске. Рассчитаны перекрёстные коэффициенты, движущие силы и потоки в уравнениях Онзагера для модельной термодинамической системы, сделана оценка размеров карбидов, образующихся в хромистой стали при отпуске.

Виконано нерівноважну термодинамічну аналізу процесу утворення карбідів у хромистій сталі при відпусканні. Розраховано перехресні коефіцієнти, рушійні сили та потоки в Онзагерових рівняннях для модельної термодинамічної системи, оцінено розміри карбідів, що утворюються при відпусканні хромистої сталі.

Nonequilibrium thermodynamics analysis of the process of carbide formation in chromium steel is performed. In Onsager equations for the model thermodynamic system, the crossed factors, driving forces, and flows are calculated. The sizes of carbides formed in chromium steel during tempering are estimated.

Ключевые слова: карбиды, хромистая сталь, диффузия, неравновесная термодинамика, уравнения движения.

(Получено 5 июня 2013 г.; окончат. вариант — 25 августа 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Мартенсит в сталях является метастабильной фазой; его стабильность сильно зависит от температуры и определяется, прежде всего, диффузией углерода [1, 2]. Поэтому при отпуске стали происходит фазовый переход от метастабильного состояния α -фазы к стабиль-

ному, с удалением углерода из мартенсита и образованием карбидной фазы. Несмотря на кажущуюся простоту этого процесса, теоретическое описание его является сложной задачей.

Неравновесная термодинамика предоставляет необходимый аппарат для анализа диффузионных процессов в железоуглеродистых сплавах [3–5]. В общем случае термодинамические уравнения движения имеют вид [3]:

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

где J_i — потоки, X_k — термодинамические силы, $L_{ik} = L_{ki}$ — кинетические коэффициенты Онзагера [5], i, k — номера зарядов (субстратов переноса).

Основными движущими силами фазовых превращений в неравновесной термодинамике являются градиенты химических потенциалов их компонентов [3–5]. При рассмотрении прерывных систем в качестве термодинамических сил используются конечные перепады химических потенциалов ($-\Delta\mu_i$) при переходе из метастабильного состояния в стабильное [4, 6]. Если, например, в качестве зарядов процесса карбидообразования использовать две величины — концентрации углерода и железа, то, согласно (1), уравнения движения принимают вид:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (2.1)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad (2.2)$$

где J_1 — поток углерода, характеризующий скорость процесса образования карбидов, J_2 — поток железа, $X_1 = (-\Delta\mu_{\text{Fe}})$, $X_2 = (-\Delta\mu_{\text{C}})$ — термодинамические силы железа и углерода. Перепад потенциала имеет знак «+» при его возрастании, а поток направлен в сторону убывания потенциала, поэтому выражения для сил содержат знак «-».

В работах [7, 8] показано, что в комплексном процессе с двумя потоками наблюдается повышение потенциала одного из зарядов, т.е. один процесс является «ведущим», а другой — «ведомым». «Ведомый» процесс сам по себе, т.е. в отрыве от «ведущего», не возможен, так как термодинамически не выгоден. В системе уравнений (2) термодинамическая сила ($-\Delta\mu_{\text{Fe}}$) отрицательна и тормозит процесс в целом, диффузия железа является процессом вынужденным, а ведущей является диффузия углерода.

Таким образом, процесс карбидообразования, по аналогии с процессом графитизации [7, 16], должен сопровождаться весьма интенсивным переносом твердого раствора (в основном железа), обеспечивающим возможность роста в нем фазы с меньшей плотностью — карбида. Это условие может быть выполнено в результате усиления потока железа за счет перекрестного кинетического коэффициента

L_{21} [16].

При наличии легирующих элементов в стали, например хрома, уравнения движения должны содержать дополнительные компоненты, характеризующие диффузию этих элементов, и соответствующие кинетические коэффициенты.

Теория фазовых превращений, контролируемых диффузией, успешно развивается (см., например, работы [9–16]), однако кинетика карбидообразования с позиций неравновесной термодинамики практически не рассматривается. Следовательно, актуальными являются вопросы неравновесного термодинамического описания процесса карбидообразования.

Целью настоящей работы является анализ процесса образования карбидов в хромистой стали при отпуске на основе неравновесной термодинамики с нахождением значений термодинамических сил, кинетических коэффициентов и диффузионных потоков.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим процесс выделения карбидов в низкоуглеродистой стали системы железо–углерод–хром с 0,15% углерода и, примерно, 5% хрома при 600°C. Близкой к этой модельной системе по содержанию элементов является сталь 15Х5М, структура которой после закалки и отпуска приведена на рис. 1. В структуре стали имеются частицы слаболегированного цементита размером 5–12 мкм.

В нашей модельной системе имеются две фазы — легированная α -фаза (Φ) и карбиды (K), в которых протекают потоки углерода, железа, хрома и вакансий (рис. 2).



Рис. 1. Микроструктура хромистой стали 15Х5М после закалки от 900°C в масле и отпуска при температуре 600°C в течение 2 ч.

В качестве зарядов будем использовать четыре величины — концентрации углерода, железа, хрома и вакансий. Поток вакансий в карбидной фазе будем полагать равным потоку вакансий в феррите.

В случае отсутствия изменения объема системы для потоков в легированной α -фазе Φ выполняется условие [10]:

$$J_{\text{Fe}} + J_{\text{Cr}} + J_v = 0; \quad (3)$$

поэтому один из потоков (в нашем случае — J_v) является зависимой величиной.

С учетом сделанных приближений для потоков в карбидной фазе K условие полного равенства потоков 0 не выполняется:

$$J_{\text{Fe}} + J_{\text{Cr}} + J_C \neq 0. \quad (4)$$

Согласно (1), термодинамические уравнения для потоков в карбидной фазе принимают вид:

$$J_{\text{Fe}} = -L_{11}\Delta\mu_{\text{Fe}} - L_{12}\Delta\mu_{\text{C}} - L_{13}\Delta\mu_{\text{Cr}}, \quad (5.1)$$

$$J_{\text{C}} = -L_{21}\Delta\mu_{\text{Fe}} - L_{22}\Delta\mu_{\text{C}} - L_{23}\Delta\mu_{\text{Cr}}, \quad (5.2)$$

$$J_{\text{Cr}} = -L_{31}\Delta\mu_{\text{Fe}} - L_{32}\Delta\mu_{\text{C}} - L_{33}\Delta\mu_{\text{Cr}}, \quad (5.3)$$

где J_{Fe} , J_{C} , J_{Cr} — потоки железа, углерода и хрома соответственно.

Основываясь на общих положениях неравновесной термодинамики, можно найти величины термодинамических сил $-\Delta\mu_{\text{Fe}}$, $\Delta\mu_{\text{Cr}}$ и

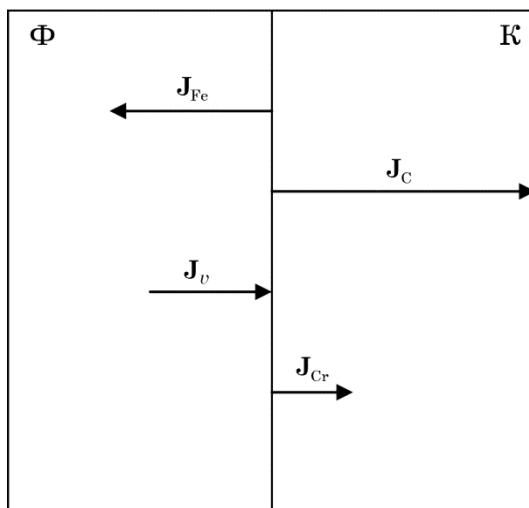


Рис. 2. Схема процесса образования карбидов в хромистой стали.

$-\Delta\mu_{\text{C}}$ а также значения кинетических коэффициентов L_{12} , L_{13} и L_{23} , так как это было выполнено в работе [16].

В условиях полного равновесия $\Delta\mu_{\text{Fe}} = 0$, $\Delta\mu_{\text{C}} = 0$ и $\Delta\mu_{\text{Cr}} = 0$. Однако для линейной термодинамической системы существует также возможность динамического равновесия, при котором все потоки равны 0, но некоторые термодинамические силы в системе не равны нулю (имеются их вариации) [4, 16].

Рассмотрим эту возможность для тройной термодинамической системы. Из уравнений (5) следует, что вблизи равновесия, при наличии вариаций термодинамических сил, должны выполняться следующие условия:

$$J_{\text{Fe}} = 0 \Rightarrow L_{11}\delta\mu_{\text{Fe}} + L_{12}\delta\mu_{\text{C}} + L_{13}\delta\mu_{\text{Cr}} = 0, \quad (6.1)$$

$$J_{\text{C}} = 0 \Rightarrow L_{21}\delta\mu_{\text{Fe}} + L_{22}\delta\mu_{\text{C}} + L_{23}\delta\mu_{\text{Cr}} = 0, \quad (6.2)$$

$$J_{\text{Cr}} = 0 \Rightarrow L_{31}\delta\mu_{\text{Fe}} + L_{32}\delta\mu_{\text{C}} + L_{33}\delta\mu_{\text{Cr}} = 0, \quad (6.3)$$

где индексом $\delta\mu$ обозначены согласованные вариации термодинамических сил, обеспечивающие динамическое равновесие системы.

Из системы уравнений (6.1)–(6.3) следует, что выражения для потоков железа, хрома и углерода являются связанными: перекрестные коэффициенты L_{12} , L_{13} и L_{23} в выражениях для потоков должны иметь такие значения, чтобы определитель матрицы, составленной из коэффициентов этой системы, был равен 0. При этом значения потоков железа и хрома могут существенно возрасти за счет перекрестных кинетических коэффициентов в сравнении с независимой диффузией этих элементов [7, 16].

Найдем выражения для перекрестных коэффициентов, позволяющие получить нетривиальное решение системы уравнений (6.1)–(6.3).

Из первого уравнения (6.1) устанавливаем связь между вариациями сил:

$$\delta\mu_{\text{Fe}} = -(L_{12}/L_{11})\delta\mu_{\text{C}} - (L_{13}/L_{11})\delta\mu_{\text{Cr}}. \quad (7.1)$$

Подставляя (7.1) в уравнения (6.2) и (6.3), получаем:

$$J_{\text{C}} = (L_{22} - L_{12}^2/L_{11})\delta\mu_{\text{C}} + (L_{23} - L_{12}L_{13}/L_{11})\delta\mu_{\text{Cr}} = 0, \quad (7.2)$$

$$J_{\text{Cr}} = (L_{32} - L_{13}L_{12}/L_{11})\delta\mu_{\text{C}} + (L_{33} - L_{13}^2/L_{11})\delta\mu_{\text{Cr}} = 0. \quad (7.3)$$

При произвольных вариациях $\delta\mu_{\text{C}}$ и $\delta\mu_{\text{Cr}}$ линейная система уравнений (7.2) и (7.3) совместна, в частности, если равны 0 коэффициенты при $\delta\mu_{\text{C}}$ и $\delta\mu_{\text{Cr}}$, откуда сразу находим связь между кинетическими коэффициентами Онзагера:

$$L_{ik} = L_{ki} = \pm \sqrt{L_{ii} L_{kk}}, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (8)$$

а знак «-» перед корнем выбирается, исходя из знака (направления) рассматриваемых потоков (см. рис. 1).

Рассмотренная процедура варьирования позволяет найти перекрестные коэффициенты в уравнениях Онзагера после того, как рассчитаны прямые кинетические коэффициенты. При этом установленная связь (8) выполняется для систем не очень далеких от равновесия, и для реальной системы является приближительной.

3. УРАВНЕНИЯ ПРОЦЕССА КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ

Найдем значения термодинамических сил и кинетических коэффициентов для стали системы Fe-C-Cr с 0,15% C при 600°C. Будем полагать, что в твердом α -растворе находится хром с концентрацией $C_{Cr} = 0,05$ и углерод с концентрацией $C_C = 0,007$, концентрация железа $C_{Fe} = 0,943$. В карбиде цементитного типа находится хром с массовой долей $\cong 20\%$ (концентрацией $C_{Cr} = 0,2$) и углерод с концентрацией $C_C = 0,25$, концентрация железа в карбиде $C'_{Fe} = 0,55$.

Из экспериментальных данных известно, что углерод очень быстро (примерно за 1 мин.) удаляется из α -раствора легированной стали при температуре 550–650°C и, следовательно, образование карбидных включений обусловлено, прежде всего, диффузией углерода [1].

Термодинамическую силу для углерода можно рассчитать по формуле [10]:

$$-\Delta\mu_C = -RT \ln(a_C^K / a_C^\alpha), \quad (9)$$

где a_C^α — величина термодинамической активности углерода в α -растворе, a_C^K — величина термодинамической активности углерода в цементите, R — универсальная газовая постоянная, T — температура сплава.

Изменение термодинамической активности углерода в сплаве при легировании компонентом i можно найти по методике [17, 18] из уравнения:

$$\ln(a_C / a_{C0}) = \beta_i N_i, \quad (10)$$

где β_i — коэффициент влияния элемента i на термодинамическую активность углерода в сплаве, N_i — содержание элемента i в сплаве в атомных долях, a_{C0} — термодинамическая активность углерода для сплава в стандартном состоянии.

Мы будем полагать, что для нашей стали в стандартном состоянии $a_{C0}^\alpha = a_{C0}^K = a_{C0}$, т.е. нелегированный цементит в стали с 0,15% C

стабилен и находится в равновесии с твердым раствором при температуре отпуска 600°C [8].

Используя это условие и уравнения (9) и (10), находим:

$$\ln(a_C^K/a_C^\alpha) = \beta_{Cr}^K N_{Cr}^K - \beta_{Cr}^\alpha N_{Cr}^\alpha. \quad (11)$$

Величина β_i рассчитывается через коэффициент межфазного распределения легирующего элемента $K_i = N_i(K)/N_i(\alpha)$ и атомную долю углерода в сплаве N_C [17, 18]:

$$\beta_i = -\frac{(K_i - 1) + \{N_C(K) - K_i N_C(\alpha)\}}{(K_i - 1)N_C + \{N_C(K) - K_i N_C(\alpha)\}}. \quad (12)$$

С небольшой погрешностью для низколегированных сплавов можно принять $N_C(K) = 0,25$, $N_C(\alpha) \cong 0,001$ — содержания углерода в нелегированных фазах стали, принятые по диаграмме состояния Fe–C.

Используя коэффициент распределения хрома между α -фазой и карбидом K_{Cr} , равный 4, находим уравнения для расчета коэффициентов влияния β_{Cr} :

$$\beta_{Cr} = -3,246/(3,0N_C + 0,246), \quad (13)$$

откуда

$$\beta_{Cr}^\alpha = -12,16, \quad \beta_{Cr}^K = -3,26.$$

Тогда из выражений (9), (10) и (11) можно найти значения:

$$\ln(a_C^K/a_C^\alpha) = -0,6085 + 0,652 = -0,0425$$

и

$$-\Delta\mu_C = 308,47 \text{ Дж}. \quad (14)$$

Работа, выполненная при диффузии углерода из α -фазы в цементит, является положительной.

При диффузии хрома из твердого α -раствора в карбид разность термодинамических потенциалов можно оценить по формуле:

$$-\Delta\mu_{Cr} = -RT \ln(a'_{Cr}/a_{Cr}) = -7258 \ln(0,85/1,0) = 1,180 \text{ кДж}, \quad (15)$$

где a_{Cr} — величина термодинамической активности хрома в твердом растворе, равная C_{Cr}^α , a'_{Cr} — величина термодинамической активности хрома в карбиде, равная оценочно:

$$a_{\text{Cr}} = C_{\text{Cr}}^{\alpha} (1 + C_{\text{Cr}}^{\text{K}} - C'_{\text{Cr}}), \quad (16)$$

где C_{Cr}^{K} — текущая концентрация хрома в карбиде, C'_{Cr} — условно равновесная концентрация хрома в карбиде.

Действительно, при $C_{\text{Cr}}^{\text{K}} = C'_{\text{Cr}}$ получаем, что $a'_{\text{Cr}} = C_{\text{Cr}}^{\alpha} = a_{\text{Cr}}$, т.е. карбид находится в равновесии с твердым раствором, активность хрома в твердом растворе и карбиде одинакова. Если же концентрация хрома в карбиде меньше равновесной, то активность хрома в карбиде, в соответствии с формулой (16), меньше его активности в твердом растворе, и диффузия идет по направлению к цементиту. И наоборот, если концентрация хрома в цементите больше на данный момент равновесной концентрации, то его активность в карбиде превышает активность в твердом растворе, и диффузия хрома идет из цементита в твердый раствор.

Для диффузии железа рассчитать разность термодинамических потенциалов не представляется возможным, так как неизвестен коэффициент активности железа в карбиде. Однако из экспериментальных данных и термодинамики процесса известно, что диффузия углерода является ведущей, диффузия хрома сопутствует диффузии углерода, а диффузия железа является вынужденной, так как направлена в сторону увеличения концентрации железа.

С учетом этого найдем значения кинетических коэффициентов L_{ii} в уравнениях Онзагера.

Как известно [4, 10], кинетические коэффициенты L_{ii} связаны с коэффициентами диффузии D_i соотношением:

$$L_{ii} = C_i D_i / (RT), \quad (17)$$

где C_1 — концентрация железа в сплаве (0,943), C_2 — концентрация углерода в сплаве (0,007), C_3 — концентрация хрома в сплаве (0,05).

Зависимости коэффициентов диффузии хрома и углерода в легированном хромом феррите от температуры имеют вид:

$$D_{\text{Fe}}^{\alpha} = 2,910^{-4} \exp[-251000/(RT)] \text{ см}^2/\text{с} [19], \quad (18.1)$$

$$D_{\text{C}}^{\alpha} = 0,177 \exp[-88230/(RT)] \text{ см}^2/\text{с} [1], \quad (18.2)$$

$$D_{\text{Cr}}^{\alpha} = 3,05 \exp[-358000/(RT)] \text{ см}^2/\text{с} [19]. \quad (18.3)$$

При температуре 600°C $D_1 = D_{\text{Fe}}^{\alpha} \cong 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 = D_{\text{C}}^{\alpha} \cong 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_3 = D_{\text{Cr}}^{\alpha} \cong 1,38 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{с}$.

Используя соотношения (17) и (8), находим значения кинетических коэффициентов для нашей системы: $L_{11} = 0,394 \cdot 10^{-22}$, $L_{22} = 0,984 \cdot 10^{-13}$, $L_{12} = -1,97 \cdot 10^{-17}$, $L_{33} = 0,95 \cdot 10^{-26}$, $L_{13} = -0,611 \cdot 10^{-24}$, $L_{23} = 0,306 \cdot 10^{-19}$.

Следовательно, система уравнений (5) приобретает вид:

$$J_{\text{Fe}} = 0,394 \cdot 10^{-22} (-\Delta\mu_{\text{Fe}}) - 1,97 \cdot 10^{-17} (-\Delta\mu_{\text{C}}) - 0,611 \cdot 10^{-24} (-\Delta\mu_{\text{Cr}}), \quad (19.1)$$

$$J_{\text{C}} = -1,97 \cdot 10^{-17} (-\Delta\mu_{\text{Fe}}) + 0,984 \cdot 10^{-13} (-\Delta\mu_{\text{C}}) + 0,306 \cdot 10^{-19} (-\Delta\mu_{\text{Cr}}), \quad (19.2)$$

$$J_{\text{Cr}} = -0,611 \cdot 10^{-24} (-\Delta\mu_{\text{Fe}}) + 0,306 \cdot 10^{-19} (-\Delta\mu_{\text{C}}) + 0,95 \cdot 10^{-26} (-\Delta\mu_{\text{Cr}}). \quad (19.3)$$

Из уравнений (19) следует, что значения потоков железа и хрома существенно возрастают из-за перекрестных коэффициентов L_{12} и L_{32} , значительной величины термодинамической силы $(-\Delta\mu_{\text{C}})$. Величина потока углерода, имеющая положительный знак, определяется, в основном, собственным коэффициентом L_{22} . Термодинамические силы железа и хрома вносят незначительный вклад в величины потоков из-за малой величины кинетических коэффициентов, и их влиянием можно пренебречь. Тогда, как показывают непосредственные вычисления:

$$\begin{aligned} J_{\text{Fe}} &= -6,08 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}, \quad J_{\text{C}} = 3,04 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}, \\ J_{\text{Cr}} &= 0,94 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}, \quad J_v = 6,07 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}. \end{aligned}$$

4. ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ КАРБИДОВ ПРИ ОТПУСКЕ ХРОМИСТОЙ СТАЛИ

Зная величины диффузионных потоков, характеризующих кинетику процесса образования карбидов, можно рассчитать размеры выделяющихся карбидов, по аналогии с расчетами, выполненными в работах [1, 10, 12]. Допустим, что карбидные частицы, образующиеся при высоком отпуске стали, имеют равноосную форму и характеризуются средним линейным размером D (диаметром). Рост карбидной частицы происходит вследствие протекания потоков углерода и хрома на расстояние $R = D/2$ — условного радиуса частицы.

Пусть в момент времени t поверхность частицы диаметром D равна S . Так как за время dt диаметр частицы увеличивается на dD , то изменение массы частицы равно:

$$dM = \rho S dD, \quad (20)$$

где ρ — плотность частицы.

Но изменение массы за это же время может быть определено в соответствии с первым законом диффузии по уравнению [1, 10]:

$$dM = (\rho S K J_{\text{C}}/R) dt, \quad (21)$$

где учтено, что перепад термодинамического потенциала углерода, который мы рассчитали ранее, происходит на расстоянии условного радиуса частицы, что является аналогом градиента концентрации;

коэффициент K равен отношению массы карбида к массе продифундировавшего элемента, в данном случае — углерода.

В случае нелегированного цементита Fe_3C его молекулярная масса $m(\text{Fe}_3\text{C})$ равна 180, молекулярная масса углерода — 12, а коэффициент $K = m(\text{Fe}_3\text{C})/m(\text{C}) = 15$.

Если в цементите один атом Fe заменен атомом Cr, то молекулярная масса легированного цементита 148, а коэффициент $K = 12,3$.

Сопоставляя уравнения (20) и (21), находим:

$$2RdR = KJ_C dt,$$

откуда:

$$R^2 = K \int_0^t J_C dt. \quad (22)$$

Если принять, что поток углерода не зависит от времени, что выполняется только на стадии выделения карбидных частиц, тогда радиус образовавшейся частицы можно найти по простой формуле:

$$R = \sqrt{KJ_C t}. \quad (23)$$

Подставляя в формулу (23) значения K для легированного цементита и потока углерода, находим для времени $t = 1$ мин. средний расчетный размер частиц легированного цементита:

$$D = 2R = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 3,0 \text{ мкм.}$$

Эта же формула для времени отпуска $t = 2$ часа дает средний расчетный размер частиц легированного цементита:

$$D = 2R = 32,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 32,8 \text{ мкм.}$$

Расчет размера частиц, выполненный по формуле (23), с одной стороны, не учитывает уменьшение термодинамического потенциала, а значит и потока J_C с течением времени, т.е. дает завышенное среднее значение D . С другой стороны, он не описывает процесс коагуляции, при котором происходит увеличение размера более крупных частиц. Кинетика процесса коагуляции частиц карбидов в легированной стали рассмотрена еще в работе [1] и характеризуется значительно более плавным изменением размеров карбидов во времени ($\propto t^{0,1}$), чем даваемая формулой (23). В модельной системе также не учтено наличие молибдена в стали 15Х5М и его влияние на процесс. Поэтому расчет, выполненный по формуле (23) для времени отпуска $t = 2$ часа, дает завышенные значения размера частиц легированного цементита для модельной системы, по сравнению с экспе-

риментально полученными значениями для хромистой стали 15Х5М. Однако для времени отпуска $t = 1$ мин. средний расчетный размер частиц легированного цементита хорошо соответствует экспериментальным данным, приведенным в работе [1].

Приведенный подход можно применить к оценке размеров специальных карбидных частиц $[\text{Fe}_4, \text{Cr}_3]\text{C}_3$, стимулированных диффузией хрома. Известно, что карбиды такого типа образуются в хромистой стали после длительных выдержек при высоком отпуске $550\text{--}700^\circ\text{C}$ [1, 20]. Уравнение (23) при этом следует записать в виде:

$$R = \sqrt{K_{\text{Cr}} J_{\text{Cr}} t}. \quad (24)$$

При диффузии на один грамм хрома образуется

$$K_{\text{Cr}} = m([\text{Fe}_4, \text{Cr}_3]\text{C}_3) / m(\text{Cr}_3) = 4,6 \text{ грамма карбидов.}$$

Подставляя в формулу (24) значения K_{Cr} для легированного цементита и потока хрома, находим, что для времени отпуска $t = 1$ мин. средний расчетный размер частиц хромистого карбида, образовавшихся в процессе диффузии хрома:

$$D = 2R = 10,0 \text{ нм.}$$

Эта же формула для времени отпуска $t = 2$ часа дает средний расчетный размер частиц хромистого карбида $D = 2R = 111,6$ нм.

Таким образом, за время отпуска в стали может образовываться некоторое количество наночастиц специального карбида хрома, которые должны существенно влиять на свойства хромистой стали.

Ранее установлено, что влияние мельчайших когерентных карбидов Me_7C_3 на стадии их зарождения и возникновения внутренних напряжений в матрице, обусловленных ростом Me_7C_3 , заключается не в том, что они охрупчивают сталь, а в том, что они ее упрочняют, являясь эффективными барьерами для движения дислокаций [20].

5. ВЫВОДЫ

1. Исходя из возможности динамического равновесия, найдены выражения для расчета перекрестных кинетических коэффициентов тройной термодинамической системы.
2. Рассчитаны значения термодинамической силы для диффузии углерода, кинетических коэффициентов и потоков термодинамической системы, описывающей кинетику выделения карбидов при отпуске хромистой стали. Установлено, что значения потоков железа и хрома существенно возрастают из-за перекрестных коэффициентов L_{12} и L_{32} и значительной величины термодинамической силы $(-\Delta\mu_{\text{C}})$.

3. Приведено простое выражение для радиуса образовавшейся карбидной частицы в результате протекания потока углерода при отпуске стали. Показано, что частицы цементита могут иметь значительные размеры (≈ 3 мкм) после отпуска с температурой 600°C в течение всего 1 мин., что обусловлено диффузией углерода.

4. Оценка размеров частиц специального хромистого карбида, которые образуются в результате диффузии хрома при отпуске модельной стали с температурой 600°C за время $t = 2$ часа, показала, что их размер может достигать ≈ 100 нм.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Бокштейн, *Структура и механические свойства легированной стали* (Москва: Металлургиздат: 1954).
2. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Превращения в железе и стали* (Москва: Наука: 1977).
3. И. Пригожин, *Введение в термодинамику необратимых процессов* (Москва: Иностранная литература: 1960).
4. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
5. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931).
6. А. И. Вейник, *Термодинамика* (Минск: Высшая школа: 1968).
7. А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, *Диффузионные процессы в металлах* (Киев: Наукова думка: 1966).
8. М. А. Криштал, А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, Э. Г. Титенский, *Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали* (Москва: Металлургия: 1971), вып. 4.
9. Б. Я. Любов, *Кинетическая теория фазовых превращений* (Москва: Металлургия: 1969).
10. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
11. П. И. Мельник, *Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах* (Москва: Металлургия: 1993).
12. В. И. Большаков, С. В. Бобырь, *МиТОМ*, № 8: 11 (2004).
13. V. Vovk, G. Schmitz, and R. Kirchheim, *Phys. Rev.*, **69**: 104102 (2004).
14. Н. В. Сторожук, А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 8: 1145 (2012).
15. Ю. О. Ляшенко, Л. Ш. Гладка, I. О. Шматко, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 12: 1693 (2012).
16. С. В. Бобырь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 2: 199 (2013).
17. Г. И. Сильман, *Журнал физической химии*, **57**, № 2: 307 (1985).
18. Г. И. Сильман, *МиТОМ*, № 1: 26 (2002).
19. Л. Н. Ларионов, В. И. Исачев, *Диффузия в металлах и сплавах: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1987).
20. Ю. И. Устиновщиков, *Физ. мет. металловед.*, **44**, № 2: 336 (1977).

REFERENCES

1. S. Z. Bokshstein, *Struktura i Mekhanicheskie Svoystva Legirovannoy Stali*

- (Moscow: Metallurgizdat: 1954) (in Russian).
2. G. V. Kurdyumov, L. M. Utevskiy, and R. I. Entin, *Prevrashcheniya v Zheleze i Stali* (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
 3. I. Prigogine, *Vvedenie v Termodinamiku Neobratimyykh Protsessov* (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1960) (in Russian).
 4. S. R. de Groot and P. Mazur, *Neravnovesnaya Termodinamika* (Moscow: Mir: 1964) (in Russian).
 5. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931).
 6. A. I. Veynik, *Termodinamika* (Minsk: Vysheyshaya Shkola: 1968) (in Russian).
 7. A. A. Zhukov and R. L. Snezhnoj, *Diffuzionnye Protsessy v Metallakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1966) (in Russian).
 8. M. A. Krishtal, A. A. Zhukov, R. L. Snezhnoj, and E. G. Titenskiy, *Termodinamika, Fizicheskaya Kinetika Strukturoobrazovaniya i Svoystva Chuguna i Stali* (Moscow: Metallurgiya: 1971), Iss. 4 (in Russian).
 9. B. Ya. Lyubov, *Kineticheskaya Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy* (Moscow: Metallurgiya: 1969) (in Russian).
 10. B. S. Bokshtein, *Diffuziya v Metallakh* (Moscow: Metallurgiya: 1978).
 11. P. I. Mel'nik, *Diffuzionnoe Nasyshchenie Zheleza i Tverdofaznye Prevrashcheniya v Splavakh* (Moscow: Metallurgiya: 1993) (in Russian).
 12. V. I. Bol'shakov and S. V. Bobyr', *MiTOM*, No. 8: 11 (2004) (in Russian).
 13. V. Vovk, G. Schmitz, and R. Kirchheim, *Phys. Rev.*, **69**: 104102 (2004).
 14. N. V. Storozhuk and A. M. Gusak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 8: 1145 (2012) (in Russian).
 15. Yu. O. Lyashenko, L. Sh. Gladka, I. O. Shmatko, and O. A. Shmatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 12: 1693 (2012) (in Russian).
 16. S. V. Bobyr', *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 2: 199 (2013) (in Russian).
 17. G. I. Sil'man, *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, **57**, No. 2: 307 (1985) (in Russian).
 18. G. I. Sil'man, *MiTOM*, No. 1: 26 (2002) (in Russian).
 19. L. N. Larikov and V. I. Isaychev, *Diffuziya v Metallakh i Splavakh: Spravochnik* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
 20. Yu. I. Ustinovshchikov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **44**, No. 2: 336 (1977) (in Russian).