УДК 621.1.016

Д.Г. БЄЛИХ[1], С.Ф. СКОРОМНА[2], В.І. ТКАЧЕНКО[1,2]
[1] Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
[2] Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" Національної академії наук України

ПРЯМІ МАРТЕНСИТНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ

Запропонована модель заснована на використанні принципу детальної рівноваги, що має місце при фазових переходах кристалічної ґратки. Ця теорія доповнює теорію фазових переходів Ландау в кристалічних середовищах, а також теорію кристалізації речовини Колмогорова і Аврамі. У запропонованій теорії мартенситні перетворення описуються рівняннями індукованих переходів між двома енергетичними рівнями, які відповідають кількості частинок вихідної фази з малою енергією (аустеніт) і кількості частинок перетвореної фази з більшою енергією (мартенсит). Джерелом перетворень виступають частки третього сорту – фонони, кількість яких пов'язана з індукованими переходами частинок між енергетичними рівнями і залежить від температури перетворення. Висновки запропонованої теорії кількісно відповідають експериментальним даним для фазових перетворень маловуглецевих сталей.

Ключові слова: мартенсит, аустеніт, фазовий перехід, вуглецеві сталі, фонон.

Д.Г. БЕЛЫХ[1], С.Ф. СКОРОМНАЯ[2], В.И. ТКАЧЕНКО[1,2]
[1]Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
[2]Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт" Национальной академии наук Украины

ПРЯМЫЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Предложенная модель основана на использовании принципа детального равновесия при фазовых переходах кристаллической решётки. Эта теория дополняет теорию фазовых переходов Ландау в кристаллических средах, а также теорию кристаллизации вещества Колмогорова и Аврами. В предложенной теории мартенситные превращения описываются уравнениями индуцированных переходов между двумя энергетическими уровнями, которые соответствуют количеству частиц исходной фазы с малой энергией (аустенит) и количеству частиц превращенной фазы с большей энергией (мартенсит). Источником превращений выступают частицы третьего сорта – фононы, количество которых связано с индуцированными переходами частиц между энергетическими уровнями и зависит от температуры превращения. Выводы предложенной теории количественно соответствуют экспериментальным данным для фазовых превращений малоуглеродистых сталей.

Ключевые слова: мартенсит, аустенит, фазовый переход, углеродистые стали, фонон.

D.G. BELYKH[1], S.F. SKOROMNAYA[2], V.I. TKACHENKO[1,2]
[1] V. N. Karazin Kharkiv National University
[2] National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology

DIRECT MARTENSITIC TRANSFORMATIONS OF CARBON STEEL

A model based on the use of the principle of detailed equilibrium in phase transitions of a crystal lattice is proposed. This theory adds the theory of Landau phase transitions in crystalline media, as well as the theory of crystallization of the matter of Kolmogorov and Avrami. In the proposed theory, the martensitic transformations are described by the equations of induced transitions between two energy levels, which correspond to the number of particles of the initial phase with low energy (austenite) and the number of particles of the converted phase with higher energy (martensite). The source of the transformations are particles of the third kind, phonons, the number of which is associated with the induced transitions of particles between the energy levels and depends on the transformation temperature. The conclusions of the proposed theory correspond quantitatively to the experimental data for phase transformations of low-carbon steels. In the article the phase transformations of carbon steels are analyzed on the basis of the principle of detailed equilibrium. On the basis of this approach, a solution of the system of equations describing both asteric and isothermal direct martensitic transformations of carbon steels is obtained. In the article, analytical dependencies describing isothermal direct martensitic transformations (DMT) are compared with experimental data of the same process for one of the types of alloyed steel. The obtained correspondence indicates the possibility of using the DMT model based on the principle of detailed equilibrium to describe the processes of DMT in alloyed steels in the region of high and low temperatures. The graphic material is proved which confirms the validity of the proposed model in the range of both high temperatures and a large number of phonons and low temperatures and a small number of phonons. Comparison of analytical dependencies describing isothermal DMT of one type of alloyed steel, with experimental data in the region of high and low temperatures, show good quantitative conformity. This correspondence indicates the possibility of using the DMT model based on the principle of detailed equilibrium to describe the processes of DMT of alloyed steels in the region of high and low temperatures.

Keywords: martensite, austenite, phase transition, carbon steels, phonon.

Постановка проблеми

Нині практично в усіх галузях промисловості використовуються різні сталеві вироби і конструкції. Вибір сталі в якості основного матеріалу для виготовлення деталей обумовлений, передусім, найкращим поєднанням таких технологічних властивостей, як міцність, зносостійкість, надійність і довговічність, а висока різноманітність сталевих сплавів і низька собівартість залізної руди дають величезну перевагу при застосуванні цього матеріалу.

З метою поліпшення механічних властивостей сталевих виробів їх піддають легуванню і попередній обробці. Залежно від умов експлуатації і необхідних властивостей сталі попередню обробку проводять різними методами.

Термічна обробка металевих виробів є дуже складним технологічним процесом, що полягає в нагріві металу (сплаву) до певної температури, витримці при цій температурі впродовж заданого часу і подальшому охолодженні з метою отримання необхідної мікроструктури і, відповідно, необхідних властивостей виробу для використання в конкретних умовах.

Величезна різноманітність металевих сплавів робить завдання термообробки дуже індивідуальним процесом, що вимагає ретельного підбору температурних режимів, способів нагріву і охолодження, часу витримки залежно від хімічного складу конкретного матеріалу.

Тема не є новою, оскільки відомі теорії: Л. Ландау фазових перетворень; А. Колмогорова та Дж. Крістіана – кристалізації. Однак всі вони не завжди можуть бути використані для опису експериментальних результатів.

Мета дослідження

Тому стає вкрай за необхідне пошук нових методів опису таких процесів.

З огляду на це, стаття присвячена дослідженню можливості використання моделі індукованих переходів у дворівневих системах для опису фазових перетворень в кристалічних середовищах. Виходячи з вищенаведеного, обрана тема характеризується актуальністю та своєчасністю.

Метою даної роботи було розглянути попередні теорії фазових перетворень вуглецевих сталей, проаналізувати розбіжності експериментів з аналітичними даними та запропонувати нову модель опису фазових перетворень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Теорія фазових переходів у кристалічних середовищах, сформульована як опис зміни їх симетрії (наприклад, перехід кристала з фази кубічної симетрії в тетрагональну), вперше запропонована Ландау в роботі [1]. В теорії Ландау для кількісного опису зміни симетрії було введено поняття параметра порядку, в якості якого обрана величина, що лінійно перетворюється під дією групи симетрії середовища. Цей феноменологічний підхід, що полягає в припущенні про розкладність термодинамічних потенціалів в ряд за ступенями цього параметра, дозволив описати зміни теплоємності поблизу температури фазового перетворення. Зокрема, було показано, що коли в точці зміни симетрії не відбувається стрибка стану тіла (немає теплоти переходу), то такі переходи супроводжуються стрибком теплоємності. Пов'язані зі зміною симетрії кристалічних решіток металів і сплавів фазові переходи спостерігаються також при термічній обробці сталей. Так, наприклад, у процесі охолодження вуглецевої сталі, що знаходиться в γ-фазі і характеризується як аустеніт (фаза А), відбувається її структурне перетворення, пов'язане зі зміною симетрії кристалічної решітки. гране - центрована кубічна (ГЦК) симетрія γ-фази переходить в нову, міцнішу α-фазу з симетрією об'ємно - центрована кубічна (ОЦК), іменовану мартенсит (фаза М) [2–4].

Для опису прямих мартенситних перетворень (ПМП) металів і сплавів на основі феноменологічної теорії Ландау в якості параметра порядку використовується така термодинамічна величина, як деформація зсуву [5]. У цьому випадку розкладання вільної енергії Гіббса здійснюється за ступенями цієї величини. Однак, у деяких випадках, таке розкладання не описує експериментальні результати [6].

Інший підхід в описі ПМП полягає в використанні строгого розв’язку задачі кристалізації речовини, яке отримано при деяких схематичних і досить загальних припущеннях в роботі [7]. Зокрема, в цій роботі показано, що частка перетвореного об'єму f визначається виразом $f = 1 - \exp\left(-Kt^4\right)$, де t – час кристалізації, K – кінетичний коефіцієнт.

У більш складному випадку, для опису ізотермічної кінетики тримірного зародження і росту нової фази Аврамі запропонував використовувати загальне співвідношення, яке носить його ім'я [3]: $f = 1 - \exp\left(-Kt^n\right)$, де n – кінетичний коефіцієнт. Це рівняння при $3 \le n \le 4$ повинно охоплювати всі випадки, при яких швидкість перетворення є деякою спадною функцією часу, аж до її постійного значення.

Однак розрахунки кінетики фазових перетворень, засновані на рівнянні Аврамі, не завжди приводять до правильних результатів, тому що значення дискретно змінюються в ході перетворення, залежать від вмісту вуглецю і, можливо, температури аустенітизації. Підстановка експериментально виміряних значень n у рівняння Аврамі дозволяє в деяких випадках побудувати добре узгоджені з експериментальними даними теоретичні діаграми кінетики розпаду аустеніту для різних вуглецевих і легованих сталей.

Викладення основного матеріалу дослідження

Описані вище розбіжності теоретичного опису ПМП і експериментальних даних вимагають продовження пошуку теорій, які більш адекватно описують фазові перетворення в металах і сплавах.

Тому в даній роботі запропонована заснована на принципі детальної рівноваги фізична модель мартенситних перетворень у кристалічних середовищах.

Враховуючи відмічений вище незбіг теоретичних моделей з експериментальними результатами мартенситних перетворень в сталях, доцільно висунути іншу фізичну модель.

В якості такої розглянемо модель індукованих переходів квазічастинок між енергетичними рівнями, що розвинута А. Ейнштейном [8].

Розглянемо цю модель.

Система рівнянь, що описує індукований перехід фаз *A*, *M* та фононів між енергетичними рівнями має наступний вигляд:

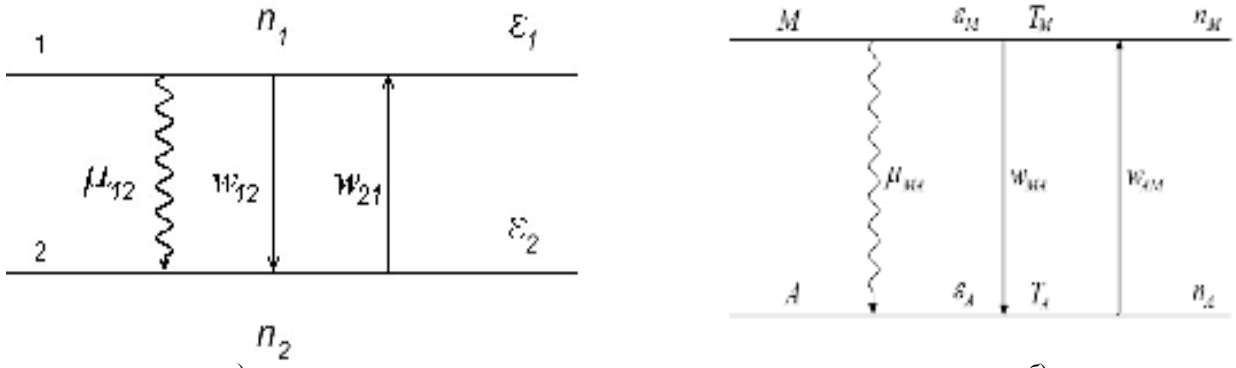
$$\begin{cases} \dfrac{dn_1}{dt} = -\mu_{12}(1+N)n_1 + \mu_{12}Nn_2 = -\mu_{12}n_1 + \mu_{12}(n_2 - n_1)N; \\ \dfrac{dn_2}{dt} = -\dfrac{dn_1}{dt} = \mu_{12}n_1 - \mu_{12}(n_2 - n_1)N; \\ \dfrac{dN}{dt} = \mu_{12}(1+N)n_1 - \mu_{12}Nn_2 = \mu_{12}n_1 - \mu_{12}(n_2 - n_1)N; \end{cases} \quad (1)$$

Загальний вигляд моделі індукованих переходів схематично зображена на рис. 1 (а).

Фазові перетворення в кристалічних середовищах опишемо за допомогою спрощеної моделі схематично зображеної на рис. 1 (б) дворівневої системи (ДС).

Опишемо параметри ДС.

При зниженні температури від T_H до T_K структурне перетворення сталі *A* в *M* можна охарактеризувати, як індукований перехід зі стабільного стану *A* (рівень *A*) в метастабільний стан *M* (рівень *M*), і приписати цьому переходу ймовірність індукованих переходів w_{AM} (див. рис. 1(б)). Будемо вважати, що стабільний стан характеризується енергією ε_A і температурою T_A, а метастабільний – ε_M і T_M відповідно. Причому справедливі нерівності: $\varepsilon_A < \varepsilon_M$, $T_A > T_M$.



а) *б*)

Рис. 1: а) Загальний вигляд моделі індукованих процесів у дворівневих системах; б) Дворівнева система *AM* вуглецевої сталі: n_A – кількість елементарних комірок фази *A*; n_M – кількість елементарних комірок фази *M*

На рис. 1 (б) стрілками показані напрямки переходів з позначенням величини ймовірності: μ_{MA} – ймовірність спонтанного переходу; w_{MA} і w_{AM} – ймовірності індукованих переходів з верхнього рівня *M* на нижній рівень *A* і в зворотному напрямку відповідно.

У роботі аналізуються фазові перетворення вуглецевих сталей на основі принципу детальної рівноваги.-На основі даного підходу отримано розв'язок системи рівнянь (1), що описує як атермічні, так і ізотермічні прямі мартенситні перетворення вуглецевих сталей.

У діапазоні високих температур $T_K \le T(t) \le T_H$ і для великого числа фононів $N_0 >> n_{A0}$, $n_{M0} >> 1$ отримані рівняння використані для опису ізотермічних ПМП вуглецевої сталі ($Fe + 7\%Cr + 2\%Ni$). Отримані з вихідних рівнянь аналітичні розв'язки включають в себе чотири постійні коефіцієнта, величина яких залежить від температури перетворення, і визначається експериментально. Порівняння аналітичних залежностей, що описують ізотермічний ПМП, з експериментальними даними такого ж процесу для одного з видів легованої сталі показує гарну кількісну

відповідність. Така відповідність вказує на можливість використання заснованої на принципі детального рівноваги моделі ПМП для опису процесів ПМП в легованих сталях в області високих температур.

Нижче наведено графічний матеріал, що підтверджує справедливість запропонованої моделі у діапазоні високих температур та великої кількості фононів.

Порівняння теоретичних залежностей ізотермічного ПМП легованої сталі з експериментальними даними проведемо, використовуючи залежність процентного вмісту кількості перетвореної фази А від часу:

$$\frac{n_{AS}}{n_{A0}} = \left(1 + \frac{n_{M0}}{n_{A0}}\right) \cdot 100 \cdot \left(1 - exp\left(-2\mu' N_{eq}\xi(t,T)\right)\right) = A \cdot 100 \cdot \left(1 - exp\left(-Bt\left(1 - exp\left(-Ct^{k}\right)\right)\right)\right), \quad (2)$$

Де $A = 1 + \frac{n_{M0}}{n_{A0}}$, $B = 2\mu' N_{eq}$, $C = \left(t^{*}_{AM}\right)^{-k}$.

Результати порівняння доведених до числа експериментальних кривих [2] і аналітичного розв'язку (2) в області високих температур наведені на рис. 2 а), б).

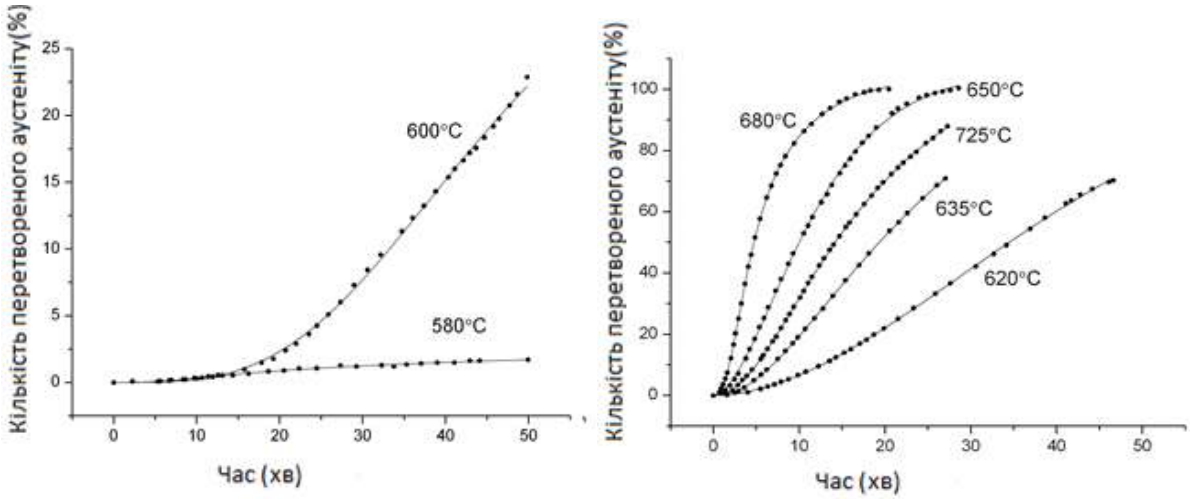


Рис. 2. Порівняння доведених до числа експериментальних даних (темні кола) з аналітичними рішеннями (2) (суцільні лінії) для різних температур ізотермічного ПМП сталі

При малому числі фононів $N_0 > \left(n_{A0} - n_{M0}\right)/2 >> 1$ в області низьких температур $T_{Kom} \le T(t) \le T_H^{*} \le T_K$ аналітичні залежності ізотермічного ПМП легованих сталей можуть бути представлені у вигляді суми трьох доданків: постійний доданок і дві експоненти, що спадають за часом, кожна з яких має свій постійний множник, і своє значення характерного часу. Величини постійного доданка, двох постійних множників, а також двох характерних часів (всього п'ять констант) залежать від температури перетворення, і задаються експериментально. Порівняння аналітичних залежностей, що описують ізотермічний ПМП одного з видів легованої сталі, з експериментальними даними в області низьких температур показує гарну кількісну відповідність. Така відповідність вказує на можливість використання заснованої на принципі детальної рівноваги моделі ПМП для опису процесів ПМП легованих сталей в області низьких температур.

Далі наведено графічний матеріал, що підтверджує справедливість запропонованої моделі у діапазоні низьких температур та малої кількості фононів.

Для порівняння експериментальних даних, наведених в [4] для ПМП в області низьких температур використаємо вираз:

$$\frac{n_{MS}(t)}{n_{A0}} = 100\left(1 - \frac{n_{M0}}{n_{A0}}\right)\left(A\left(1 - exp(-Bt)\right) + C\left(1 - exp(-Dt)\right)\right) - 100\frac{n'_{M0}}{n_{A0}} = \quad (3)$$

$$= A' - B'\,exp(-Bt) - C'\,exp(-Dt),$$

де $A' = 100\left(1 - \frac{n_{M0}}{n_{A0}} - \frac{n'_{M0}}{n_{A0}}\right)$, $B' = 100\left(1 - \frac{n_{M0}}{n_{A0}}\right)A$, $C' = 100\left(1 - \frac{n_{M0}}{n_{A0}}\right)C$.

На Рис. 3 маркерами показані крапки що отримані шляхом доведення до числа експериментальних даних.

Суцільними лініями на рис. 3 зображені відповідні їм криві, отримані для значень параметрів табл. 1.

Таблиця 1

Значення параметрів кривих , що описують експериментальні дані [2]

°C	A'	B'	B	C'	D
400	10.39448	12.54669	1.67272	0	0
375	32.02108	6.86054	0.93142	59.43278	6.12407
415	50.19302	85.35374	6.10650	11.05937	0.83587

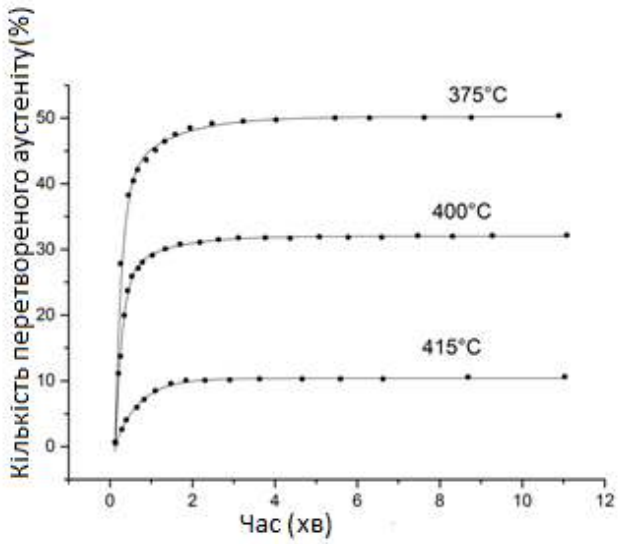


Рис. 3. Ізотермічне ПМП в області низьких температур

Висновки

Порівняння аналітичних залежностей, що описують ізотермічний ПМП одного з видів легованої сталі, з експериментальними даними в області високих і низьких температур показують гарну кількісну відповідність. Така відповідність вказує на можливість використання заснованої на принципі детальної рівноваги моделі ПМП для опису процесів ПМП легованих сталей в області високих і низьких температур.

Список літератури

1. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов / Л.Д. Ландау // ЖЭТФ. – 1937. – Т. 7. – С. 19-32.
2. Курдюмов Г.В. Явления закалки и отпуска стали / Г.В. Курдюмов. – М.: Металлургия, 1960. – 64 с.
3. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. – Ч. 1. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
4. Гуляев А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия. – 1986. – 544 с.
5. Коваль Ю.Н. Деформационные и релаксационные явления при превращениях мартенситного типа / Ю.Н. Коваль, В.А. Лободюк. – К.: Наукова Думка, 2010. – 288 с.
6. Эстрин Э.И. Устойчивость решетки и мартенситные превращения / Э.И. Эстрин // В кн. Мартенситные превращения. – К.: Наук. думка, 1980. – 29 с.
7. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Сер. матем. – 1937. – Т. 1. – Вып 3. – С. 355-359
8. Эйнштейн А. К квантовой теории излучения / А. Эйнштейн // УФН. – 1965. – Т. 86. – Вып. 3. – С. 371-381.