

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Распределение углерода в сталях

Ю.С. Нечаев

Природа и характеристики размещения и состояния (или распределения) углерода в сталях могут быть связаны с квазихимическими "реакциями" образования в аустените (γ -Fe-C) и феррите (α -Fe-C) карбоаустенитных и карбоферритных "молекул" (наноконплексов), состоящих соответственно из атомов γ -железа, α -железа, углерода и октаэдрических γ - и α -междоузлий. Это может определять особенности и характеристики квазихимических реакций растворения и диффузии углерода в материале, а также квазихимическую составляющую механизма мартенситных превращений в углеродистых сталях.

PACS numbers: 61.72.-y, 62.20.-x, 81.30.Kf

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201105b.0483

Содержание

1. Введение (483).
 2. Размещение и состояние углерода в железе и сталях (483).
2.1. Углеродистый аустенит: кристаллохимические формулы реакций растворения и диффузии углерода в γ -Fe. 2.2. Феррит: локальное состояние, размещение и формулы реакций растворения и диффузии C в α -Fe. 2.3. Мартенсит.
 3. Кристаллохимическое соответствие между распределениями углерода в аустените и мартенсите углеродистых сталей (486).
 4. Аномальное (диффузионное) перераспределение углерода к дислокациям при высокоскоростной деформации углеродистых сталей при мартенситном превращении (487).
 5. О механизмах упрочнения и проявления сверхпластичности в металлических материалах с мартенситным превращением (487).
 6. Дискуссия (488).
 7. Заключение (489).
- Список литературы (489).

1. Введение

Исследование процессов распределения углерода и других примесей внедрения в сталях представляет большой интерес для понимания наблюдаемых свойств этих материалов. В таких процессах наряду с традиционной диффузией следует учитывать и химическую активность углерода. Кроме того, стали в условиях охлаждения испытывают мартенситные превращения (МП) (см., например, [1–4]), которые инициируют процессы перераспределения примесей. Уместно отметить, что, как

подчеркивается в [4], механизмы размещения и перераспределения атомов углерода в решётке мартенсита, по-видимому, в наибольшей степени интересовали Г.В. Курдюмова в последние годы его активной научной деятельности. Эта проблема (в отношении углерода и азота) до настоящего времени далеко не решена и нуждается в дальнейших исследованиях [2, 4, 5].

В настоящей статье рассматриваются соответствующие экспериментальные и теоретические данные о размещении и состоянии углерода в аустените, феррите (стабильная низкотемпературная фаза — раствор внедрения углерода в α -железе), цементите (Fe_3C — карбид железа, вторая стабильная низкотемпературная фаза) и мартенсите. Используются, в частности, аналитические подходы, методы и результаты [6–9] термодинамического и кристаллохимического анализа, сопоставления и систематизации большого массива экспериментальных и теоретических данных с целью раскрытия и определения механизмов, закономерностей и характеристик процессов (явлений) на электронном, атомном и наноструктурном уровне.

2. Размещение и состояние углерода в железе и сталях

2.1. Углеродистый аустенит: кристаллохимические формулы реакций растворения и диффузии углерода в γ -Fe

Углеродистый аустенит представляет собой твёрдый раствор C в γ -Fe и имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Согласно экспериментальным данным, описанным, например, в обзорах [10, 11], парциальная энтальпия растворения и энтальпия (энергия) активации диффузии углерода в γ -Fe (углеродистый аустенит) остаются неизменными в пределах погрешности измерений (или незначительно изменяются) в широком интервале концентраций (от 1 до 7 ат. % C), что характерно для идеальных или близких к идеальным растворов [10, 12].

Ю.С. Нечаев. ФГУП "ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина",
Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова,
2-я Бауманская ул. 9/23, 105005 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (495) 777-93-50
E-mail: yuri1939@inbox.ru

Статья поступила 15 августа 2010 г.,
после доработки 18 сентября 2010 г.

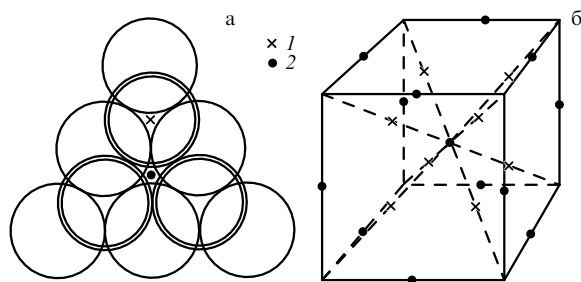


Рис. 1. (а) Тетраэдрические (1) и октаэдрические (2) междуузлия (пустоты, поры) в двухслойной плотнейшей упаковке. Атомы верхнего слоя изображены в виде двойных окружностей. Каждая из октаэдрических пустот (пор) расположена между шестью соприкасающимися "шарами" — структурно эквивалентными атомами (её ближайшими соседями). (б) Положение тетраэдрических (1) и октаэдрических (2) междуузлий (пустот, пор) в ГЦК-решётке. Атомы не показаны. На каждый атом ГЦК-решётки приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пора.

Вместе с тем, как показано в тех же работах [10, 11], коэффициент термодинамической активности и коэффициент диффузии углерода в аустените существенным образом зависят от концентрации примеси (С), что не согласуется с закономерностями идеальных растворов [10, 12].

Близкая ситуация имеет место и для азота в γ -Fe (азотистый аустенит, содержащий до 10 ат.% N) [10, 11].

При анализе экспериментальных результатов [10, 11] в рамках статистической термодинамики используют модели растворов внедрения атомов углерода (или азота) в октаэдрические междуузлия (OM_γ) ГЦК-структуры (рис. 1 [13]). При этом для описания отмеченных выше отклонений от закономерностей идеальных растворов оказывается необходимым введение дополнительной гипотезы [10]. Согласно этой эмпирической гипотезе, каждый атом углерода (или азота), находящийся в одном из OM_γ аустенита, создаёт условия, исключающие возможность заполнения (даже в сильно разбавленном растворе) определённого числа ($n_{C\gamma}^* = 3-5$) соседних OM_γ другими атомами углерода [10, 11]; для азота аналогичная характеристика $n_{N\gamma}^* = 3-12$ [10, 11].

Отметим, что рентгено- и нейтроноструктурные исследования [14] не обнаружили отклонений от беспорядочного (хаотичного) распределения атомов углерода в решётке аустенита. Полагают [10], что это может быть связано как с малой концентрацией углерода, так и с недостаточной чувствительностью методов исследования [14]. Вместе с тем, согласно данным по мёссбауэровской спектроскопии аустенита [15, 16], число атомов железа, имеющих в соседстве один атом углерода, оказалось большим, чем при беспорядочном распределении. Кроме того, в мёссбауэровском спектре отсутствовали или слабо проявлялись линии, соответствующие атомам железа, соседствующим с двумя атомами углерода [15, 16]. Поэтому можно полагать, что гипотеза $n_{C\gamma}^*$ (или $n_{N\gamma}^*$) ≥ 3 [10] совместима с независимыми структурными данными [14-16].

Как отмечено в ([17], с. 69), распределение углерода в решётке аустенита по OM_γ не является строго статистическим, так как внедрение в одно из OM_γ одного атома углерода приводит к локальному перераспределению электронной плотности, исключающему возможность заполнения ближайших OM_γ . Такое локальное состоя-

ние в ближайшем окружении каждого растворённого в аустените атома углерода может отвечать "островку" проявления его ковалентных связей с шестью ближайшими (структурно эквивалентными) атомами железа (см. рис. 1).

Это согласуется с теоретическими данными [18] о локальных электронных структурах и ковалентных связях примесей внедрения (С, N) в аустените. Согласно данным [18], области проявления ковалентных σ -связей (γ -Fe-C или γ -Fe-N) для каждого атома углерода (или азота) в аустените в основном локализованы в пределах первой координационной сферы ГЦК-структуры, т.е. в пределах шести ближайших структурно эквивалентных атомов железа (см. рис. 1).

Целесообразно отметить, что наличие подобного локального состояния предполагали ([17], с. 70) для атома углерода в октаэдрическом междуузлии в карбиде железа Fe_3C (цементите); атом углерода, захватывая два валентных электрона железа и превращаясь в анион C^{2-} , образует шесть ковалентных связей с ионами железа, занимающими вершины октаэдра. Позднее было показано ([17], с. 71), что в Fe_3C ковалентные связи, образуемые четырьмя валентными электронами каждого атома углерода (занимающего призматическое междуузлие) и 3d-электронами четырёх ближайших атомов железа, локализуются в слоях из призматических структурных элементов; между слоями существует металлическая связь.

Поскольку на каждый атом γ -Fe в ГЦК-решётке приходится одно OM_γ [13], образование ковалентных связей между внедрённым в одно из OM_γ атомом углерода и шестью ближайшими структурно эквивалентными атомами железа, очевидно, приводит к "отравлению" пяти ближайших OM_γ , что отвечает $n_{C\gamma}^* = 5$. В определённом смысле можно говорить об интеркалированной (абсорбированной) "карбоаустенитной молекуле" типа γ -Fe₆C(OM_γ)₆, обладающей шаровой симметрией по отношению к координатным осям ГЦК-решётки γ -Fe (см. рис. 1).

При этом один атом углерода как бы "занимает" шесть структурно эквивалентных OM_γ , отвечающих одному центру абсорбции атома примеси (С) в ГЦК-решётке γ -Fe, а величина $1/(n_{C\gamma}^* + 1)$ характеризует число молей таких центров абсорбции в одном моле OM_γ , или в одном моле γ -Fe.

В случае пренебрежимо малого взаимодействия между абсорбированными карбоаустенитными молекулами γ -Fe₆C(OM_γ)₆ их термодинамическую активность ($a_{C\gamma}$) в аустените можно описать в рамках приближения изотермы сорбции Ленгмюра-Мак-Лина (распределение типа Ферми [19]) следующим образом:

$$a_{C\gamma} = \frac{P_{C\gamma}}{P_{C\gamma}^0} = \frac{(1 + n_{C\gamma}^*) X_{C\gamma}}{1 - (2 + n_{C\gamma}^*) X_{C\gamma}}, \quad (1)$$

где $X_{C\gamma} = n_{C\gamma}/(1 + n_{C\gamma})$ — атомная доля абсорбированного углерода, $n_{C\gamma}$ — количество молей углерода, абсорбированного одним молем аустенита, $P_{C\gamma}$, $P_{C\gamma}^0$ — равновесное и стандартное давление пара углерода над аустенитом.

Отсюда для $n_{C\gamma}^* = 5$ получаем

$$a_{C\gamma} = \frac{6X_{C\gamma}}{1 - 7X_{C\gamma}}, \quad (1a)$$

при этом стандартному состоянию ($a_{C\gamma}^0 = 1$) для растворённого в решётке аустенита углерода (для кристаллохимической реакции растворения при рассматриваемой температуре) отвечает концентрация $X_{C\gamma}^0 = 1/13 \approx 7,7$ ат. % и соответствующее ей $P_{C\gamma}^0$.

От выбора данного стандартного состояния, очевидно, зависят величины стандартных изменений энтальпии (ΔH) и неконфигурационной энтропии (ΔS) реакции растворения, определяющие величину константы равновесия $K = \exp(\Delta S/RT) \exp(-\Delta H/RT)$ этой реакции [19].

Коэффициент "химической" диффузии абсорбированного углерода в аустените ($D_{C\gamma}$) описывается известным выражением [12]

$$D_{C\gamma} = D_{0C\gamma} \exp\left(-\frac{Q_{C\gamma}}{RT}\right) \frac{d \ln a_{C\gamma}}{d \ln X_{C\gamma}}, \quad (2)$$

$$D_{C\gamma} = D_{0C\gamma} \frac{\exp(-Q_{C\gamma}/RT)}{1 - 7X_{C\gamma}}, \quad (2a)$$

где $D_{0C\gamma}$ — предэкспоненциальный (частотно-энтропийный) множитель коэффициента диффузии, $Q_{C\gamma}$ — энергия (энтальпия) активации диффузии, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Величина $d \ln a_{C\gamma}/d \ln X_{C\gamma} = d \ln P_{C\gamma}/d \ln X_{C\gamma}$, очевидно, не зависит от выбора стандартного состояния для углерода в аустените ($P_{C\gamma}^0 \approx \text{const}$) и может быть определена из экспериментальных данных по концентрационной зависимости коэффициента диффузии [11].

Обработка с использованием выражения (1) экспериментальных данных [20–22] по растворимости углерода из газообразной смеси $\text{CH}_4(\text{gas})/\text{H}_2(\text{gas})$ или $\text{CO}(\text{gas})/\text{CO}_2(\text{gas})$ при различных температурах и давлениях в нелегированном аустените ($\gamma\text{-Fe}$) приводит к экспериментальным значениям $n_{C\gamma}^*$, представленным в таблице.

Отсюда получаем среднее экспериментальное значение $n_{C\gamma}^* = 4,7 \pm 0,4$, т.е. $n_{C\gamma}^* \approx 5$, что подтверждает правомерность выражения (1a) и находится в соответствии с рассмотренными выше кристаллохимическими аспектами.

Аналогичная обработка данных [23–26] по растворимости азота в аустените ($\gamma\text{-Fe}$) приводит к экспериментальной величине $n_{N\gamma}^* = 7,1 \pm 0,6$, что отвечает молекуле $\gamma\text{-Fe}_8\text{N}(\text{OM}_\gamma)_8$, очевидно, не обладающей шаровой симметрией (см. рис. 1), и требует дальнейшего рассмотрения.

Таблица. Результаты обработки с использованием выражения (1) данных [20–22] по растворимости углерода в нелегированном аустените ($\gamma\text{-Fe}$)

Реакции растворения	Литература	T , К	$n_{C\gamma}^*$
$\text{CH}_4(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + 2\text{H}_2(\text{gas})$	[21]	1073	$3,6 \pm 0,2$
$\text{CH}_4(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + 2\text{H}_2(\text{gas})$	[21]	1273	$4,2 \pm 0,8$
$2\text{CO}(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + \text{CO}_2(\text{gas})$	[21]	1073	$5,3 \pm 0,2$
$2\text{CO}(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + \text{CO}_2(\text{gas})$	[21]	1273	$4,8 \pm 0,2$
$2\text{CO}(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + \text{CO}_2(\text{gas})$	[21]	1473	$4,9 \pm 0,5$
$2\text{CO}(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + \text{CO}_2(\text{gas})$	[22]	1173	$5,3 \pm 0,3$
$2\text{CO}(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + \text{CO}_2(\text{gas})$	[22]	1273	$4,8 \pm 0,2$
$2\text{CO}(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + \text{CO}_2(\text{gas})$	[22]	1573	$5,0 \pm 0,3$

Представляется целесообразным принять во внимание мёссбауэровские и другие данные [27, 28] о кластеризации (расслоении) атомов углерода в $\gamma\text{-Fe}$ (при определённых условиях), очевидно, отвечающей существенной отрицательной энергии их взаимодействия [19], т.е. притяжению между карбоаустенитными молекулами $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$.

Для учёта такого (сравнительно слабого) взаимодействия между абсорбированными молекулами $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$ можно использовать (как приближение, или модель) изотерму сорбции Фаулера–Гуггенгейма [19], что приводит к следующему выражению для термодинамической активности углерода ($a_{C\gamma}$) в аустените (при $n_{C\gamma}^* = 5$):

$$a_{C\gamma} = \frac{6X_{C\gamma}}{1 - 7X_{C\gamma}} \exp\left\{\frac{\varepsilon[(13X_{C\gamma} - 1)/(1 - X_{C\gamma})]}{RT}\right\}, \quad (3)$$

где ε — энергия взаимодействия между молекулами $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$ в аустените.

При этом эффективный коэффициент химической диффузии углерода в аустените ($D_{C\gamma}^*$) описывается выражениями

$$D_{C\gamma}^* \approx D_{0C\gamma}^* \exp\left(-\frac{Q_{C\gamma}^*}{RT}\right), \quad (4)$$

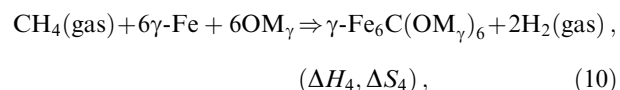
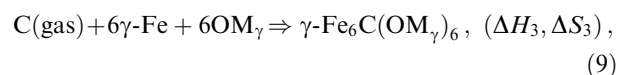
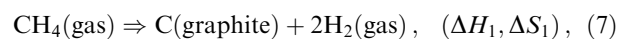
$$D_{0C\gamma}^* \approx D_{0C\gamma} \left(\frac{12\varepsilon X_{C\gamma}}{RT(1 - X_{C\gamma})^2} + \frac{1}{1 - 7X_{C\gamma}} \right), \quad (5)$$

$$Q_{C\gamma}^* \approx Q_{C\gamma} + \Delta\varepsilon X_{C\gamma} \approx Q_{C\gamma}, \quad (6)$$

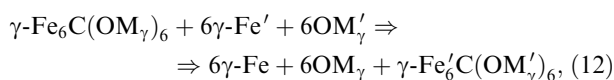
где $D_{0C\gamma}^*$ — эффективный предэкспоненциальный (частотно-энтропийный) множитель в выражении для эффективного коэффициента диффузии, $Q_{C\gamma}^*$ — эффективная энергия активации диффузии, $\Delta\varepsilon$ — энергетический параметр, описанный в [12].

Обработка при помощи выражений (3)–(6) данных [10, 11, 21, 22, 29–31] по растворимости и диффузии углерода в $\gamma\text{-Fe}$ позволяет определить: (1) энергию взаимодействия между молекулами $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$ в решётке аустенита, $\varepsilon \approx -2$ кДж моль^{−1} (−0,02 эВ), отвечающую их сравнительно слабому взаимному притяжению, способному привести к кластеризации [19], (2) величину энергетического параметра $\Delta\varepsilon \approx -100$ кДж моль^{−1}, (3) величины стандартных изменений энтальпии ($\Delta H_4 \approx 260$ кДж моль^{−1}) и неконфигурационной энтропии ($\Delta S_4 \approx 28R$) для реакции (выражение (10)) диссоциативного растворения $\text{CH}_4(\text{gas})$ в аустените (при 1073 и 1273 К).

В свете вышеизложенного можно представить уравнения (кристаллохимические формулы) реакций растворения ($(\text{CH}_4(\text{gas}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\gamma\text{-Fe}} + 2\text{H}_2(\text{gas}))$) и диффузии С в $\gamma\text{-Fe}$ в виде



$$\Delta H_3 = \Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2, \quad \Delta S_3 = \Delta S_4 - \Delta S_1 - \Delta S_2, \quad (11)$$



$$Q_{C\gamma} \approx -0,3\Delta H_3, \quad \Delta S_{C\gamma} \approx -0,3\Delta S_3, \quad (13)$$

где ΔH_{1-4} и ΔS_{1-4} — стандартные изменения энтальпии и энтропии для соответствующих реакций, $\Delta S_{C\gamma}$ — неконфигурационная энтропия активации диффузии, определяемая из экспериментальных значений $D_{0C\gamma}$ ([11] и др.), (10) — уравнение (кристаллохимическая формула) диссоциативного растворения $\text{CH}_4(\text{gas})$ в $\gamma\text{-Fe}$, (12) — уравнение (кристаллохимическая формула) диффузии углерода в аустените.

Используя известные экспериментальные значения ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_4 , ΔS_1 , ΔS_2 и ΔS_4 , при помощи (11) можно определить величины ($\Delta H_3 \approx -5,8$ эВ, $\Delta S_3 \approx -7,5R$) энтальпии и энтропии образования в аустените молекул $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$ (из $\text{C}(\text{gas})$ и $\gamma\text{-Fe}$), характеризующие связь абсорбированного углерода с аустенитом.

Следует подчеркнуть, что известные экспериментальные значения энергии (энтальпии) $Q_{C\gamma}$ и неконфигурационной энтропии (из $D_{0C\gamma}$) активации диффузии углерода в аустените [11, 29–31] удовлетворительно описываются в рамках известной модели перераспределения ковалентных связей при образовании переходного состояния применительно к диффузионному перескоку атома углерода из занятого абсорбционного "центра" в соседний свободный абсорбционный центр проявления ковалентных связей (кристаллохимическая формула (12)).

При этом энергия активации диффузионного процесса $Q_{C\gamma}$ может составлять порядка 20–30 % от энергии разрываемых связей $-\Delta H_3$ (выражение (13)), что типично для соответствующих химических реакций [32]. Аналогичная ситуация может иметь место и для энтропии активации процесса $\Delta S_{C\gamma}$ (выражение (13)).

Такая интерпретация энергии активации диффузии углерода в аустените находится в соответствии с теоретическими данными [18] о локализации ковалентных σ -связей ($\gamma\text{-Fe}-\text{C}$) в пределах первой координационной сферы ГЦК-структуры $\gamma\text{-Fe}$.

Проведённое рассмотрение показывает, что локальное состояние и размещение С в аустените можно представить как "интеркалированные" (абсорбированные) молекулы типа $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$, обладающие шаровой симметрией и слабо взаимодействующие друг с другом (притяжение, приводящее при определённых условиях к кластеризации). При этом один атом С "занимает" шесть структурно эквивалентных октаэдрических междоузлий (OM_γ), отвечающих одному "центру абсорбции" атома примеси (С) в ГЦК-решётке $\gamma\text{-Fe}$ (см. рис. 1).

2.2. Феррит: локальное состояние, размещение и формулы реакций растворения и диффузии С в $\alpha\text{-Fe}$

Рассмотрение, аналогичное проведённому в разделе 2.1, показывает, что локальное состояние и размещение С в феррите (твёрдый раствор С в $\alpha\text{-Fe}$, объёмноцентрированная кубическая (ОЦК) структура) можно представить как интеркалированные (абсорбированные) гантелеобразные молекулы типа $\alpha\text{-Fe}_2\text{C}(\text{OM}_\alpha)_6$, обладающие цилиндрической симметрией и сравнительно слабо взаи-

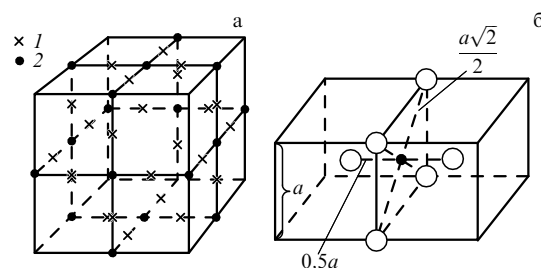


Рис. 2. (а) Положение тетраэдрических (1) и октаэдрических (2) пустот (пор) в ОЦК-решётке. Атомы не показаны. На каждый атом ОЦК-решётки приходится шесть тетраэдрических и три октаэдрических пустоты (поры). (б) Шесть атомов, окружающих октаэдрическую пору в ОЦК-решётке; два из них расположены значительно ближе остальных и являются структурно эквивалентными ближайшими соседями октаэдрической поры.

модействующие друг с другом (происходит отталкивание, как показывает анализ экспериментальных данных).

При этом один атом углерода "занимает" шесть октаэдрических междоузлий (OM_α), отвечающих одному центру абсорбции атома примеси (С) в ОЦК-решётке (рис. 2 [13]).

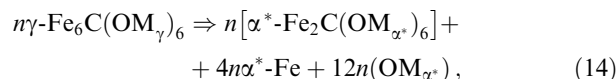
Кристаллохимические формулы растворения и диффузии С в феррите, т.е. для гантелеобразных молекул $\alpha\text{-Fe}_2\text{C}(\text{OM}_\alpha)_6$, подобны выражениям типа (1)–(13) для шарообразных молекул $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$.

2.3. Мартенсит

Локальное состояние, размещение и "формулы" растворения С в решётке мартенсита ($\alpha^*\text{-Fe}$) (объёмноцентрированная тетрагональная (ОЦТ) напряжённая наноструктура) аналогичны таковым для феррита ($\alpha\text{-Fe}$), но с учётом высокого уровня упругих напряжений материала и преимущественной ориентации (упорядочения) гантелеобразных молекул $\alpha^*\text{-Fe}_2\text{C}(\text{OM}_\alpha)_6$ по оси тетрагональности из-за их взаимодействия друг с другом (при достаточно высокой концентрации примеси), очевидно, типа отталкивания между насыщенными связями [32]) и/или упругого взаимодействия молекул (как упругих диполей [33]).

3. Кристаллохимическое соответствие между распределениями углерода в аустените и мартенсите углеродистых сталей

В свете данных [1–4], а также результатов, описанных в разделах 2.1–2.3, для углеродистых сталей можно предложить соотношение (кристаллохимическую реакцию, присущую мартенситному превращению):



где $n \gg 1$ — количество упорядоченных, т.е. ориентированных по оси тетрагональности гантелеобразных молекул $\alpha^*\text{-Fe}_2\text{C}(\text{OM}_\alpha)_6$ в определённых (структурно, размерно, кристаллографически и др.) областях материала, в которых при его охлаждении (закалке) имеет место (до МП) кластеризация шарообразных молекул $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$.

Из выражения (14) следует возможность образования (в определённых областях материала с размером

порядка критического для старта МП) из кластерных ансамблей, содержащих по n шарообразных молекул $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$, новых ансамблей, состоящих из n гантелеобразных молекул $\alpha^*\text{-Fe}_2\text{C}(\text{OM}_{\alpha^*})_6$ (упругих диполей, или сжатых нанопружин), ориентированных по оси тетрагональности. При этом образуются также $4n$ соседних атомов $\alpha^*\text{-Fe}$ и $12n$ междоузлий OM_{α^*} .

При этом, очевидно, имеет место определённое перераспределение локальных ковалентных σ -связей Fe–C и атомов железа, обуславливающее возникновение (за счёт энергии квазихимической реакции (14)) высоких локальных напряжений [34, 35], необходимых для сдвиговой МП-деформации материала. Это можно рассматривать как квазихимическую, или кристаллохимическую составляющую механизма МП в углеродистых сталях. Можно также полагать, что для других систем с МП следует рассматривать соответствующие им другие упругие диполи [33].

4. Аномальное (диффузионное) перераспределение углерода к дислокациям при высокоскоростной деформации углеродистых сталей при мартенситном превращении

Как показывает анализ [9] соответствующих экспериментальных данных (рис. 3), в углеродистой стали при высокоскоростной МП-деформации может иметь место инициированный мартенситным превращением сопутствующий процесс, — аномальное диффузионное перераспределение атомов углерода из решётки мартенсита к образующимся дислокациям с плотностью $\rho_\perp$ (на расстоянии порядка $\rho_\perp^{-1/2} \approx 10$ нм).

При этом время диффузии, очевидно, близко (по порядку величины) к времени МП (τ_{MT}), которое можно оценить (в свете работ [1–4, 35]) как

$$\tau_{\text{MT}} \approx \frac{L_{\text{gr}}}{v_s} \approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}, \quad (15)$$

где L_{gr} — размер исходных аустенитных зёрен, v_s — скорость звука в металле.

Отсюда скорость МП-деформации можно оценить как

$$\varepsilon' \approx \frac{\delta}{L_{\text{gr}} \tau_{\text{MT}}} \approx 10^3 - 10^4 \text{ с}^{-1}, \quad (16)$$

где $\delta \approx 10^{-1}$ нм — величина смещения атомов железа при МП [1–4, 35].

Коэффициент диффузии C к дислокациям при МП можно оценить как

$$D_C^* \approx (\rho_\perp \tau_{\text{MT}})^{-1} \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}, \quad (17)$$

что согласуется с известными экспериментальными данными об аномалиях диффузии при высокоскоростном (импульсном) деформировании металлов [36, 37] и может отвечать механизму краудинного типа [38] (именно для таких "молекул", а не для отдельных атомов углерода).

Близкие значения скоростей деформации и коэффициентов диффузии получают, например, при сжатии металла импульсным магнитным полем [37].

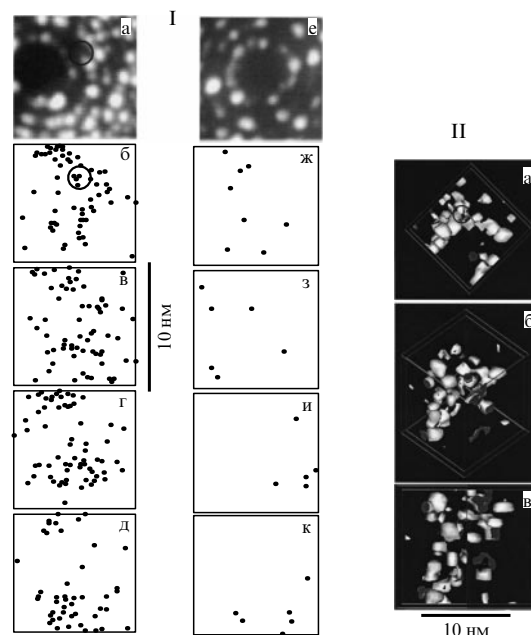


Рис. 3. (I) Результаты [34] ECPoSAP-анализа областей мартенсита (а–д) непосредственно над дислокацией и областей (е–к) вне дислокации. Ионно-силовые микрофотографии, показывающие анализируемые площади (а) и (е), получены при 12 кВ в Ne, при 50 К. Анализировали четыре последовательные секции (б–д) и (ж–к), содержащие по пять атомных плоскостей. В каждом случае ширина анализируемой области составляла $10 \pm 1,5$ нм. Тёмные кружки в (а) и (б) — исходная позиция дислокации. (Из аналитического обзора [9].) (II) Результаты [34] ECPoSAP-анализа областей мартенсита непосредственно над дислокацией. Показаны изоконцентрационные (4 ат. % C) поверхности в сегрегационной атмосфере при трёх различных позициях (углах) наблюдения. Ширина анализируемой области составляет $10 \pm 1,5$ нм, глубина анализа ~ 4 нм. Локализация дислокации показана тёмным кружком в (I). Содержание углерода в исходном аустените 0,85 ат. %; средняя плотность дислокаций в мартенсите $\rho_\perp \approx 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, среднее расстояние между ними $\rho_\perp^{-1/2} \approx 18$ нм. (Из аналитического обзора [9].)

Нормальное диффузионное перераспределение C в мартенсите к дислокациям (с коэффициентом диффузии $D_C \approx 3 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) в последеформационный период (при комнатной температуре), т.е. после МП до установления равновесной концентрации углерода ($\sim 0,17$ ат. %) в напряжённой решётке мартенсита по отношению к карбидоподобным наносегрегациям (адсорбированная нанопфаза на дислокациях), рассмотрено в [9] с использованием данных [34] (см. рис. 3).

Следует подчеркнуть, что значение аномального коэффициента диффузии углерода в мартенсите при МП (D_C^*) превышает значение нормального коэффициента диффузии углерода в мартенсите при комнатной температуре после МП (D_C) на 12–13 порядков.

5. О механизмах упрочнения и проявления сверхпластичности в металлических материалах с мартенситным превращением

Как отмечено в работе [2], сверхпластичность наблюдается во всех металлических материалах, в которых происходит МП.

Отмечено также [2], что при определённых условиях взаимодействие деформации и МП может привести к значительному повышению пластической деформации,

предшествующей разрушению материала (так называемый трип-эффект, *transformation induced plasticity*). В обычных материалах деформация приводит к упрочнению, с одной стороны, и к снижению пластичности — с другой.

Установлено [2], что в сплавах с метастабильным аустенитом деформация, сопровождающаяся образованием мартенсита, приводит к упрочнению и одновременному повышению пластичности (в интервале температур, примыкающих к мартенситной точке), связанному с появлением мартенсита деформации.

Имеются основания [9, 34, 39, 40] полагать, что во многих случаях упрочнение может быть в значительной мере обусловлено высокой плотностью дислокаций, декорированных, т.е. закреплённых карбидоподобными наносегрегациями (см. рис. 3), что обычно не принимается во внимание [2].

С другой стороны, представляется необходимым при рассмотрении сверхпластичности превращения (МП), как и для структурной сверхпластичности, учитывать возможность деформационного (дислокационного) квазиплавления части границ зёрен и межфазных границ раздела в материале [9], что также обычно не принимается во внимание [2].

6. Дискуссия

Прежде всего, следует подчеркнуть (в плане дискуссии с [41, 42]), что полученные в настоящей работе выражения (1а), (2а), а также их следующее приближение (выражения (3)–(6)) имеют характер опосредованного эксперимента и концептуально-методологическую значимость, поскольку при их получении (в рамках термодинамики и кристаллохимии) были использованы следующие известные данные и результаты их обработки:

1. Данные [14–16] о близком к хаотическому (при высоких температурах и/или низких концентрациях примеси) распределении атомов углерода в ГЦК-решётке, образованной октаэдрическими междоузлиями (OM_γ) в аустените (γ -Fe), отвечающем термодинамической модели решёточного газа примеси внедрения в OM_γ -решётке (обзор [10]).

2. Данные [10, 11, 20–22, 30] об отсутствии или пренебрежимо малой концентрационной зависимости парциальной энтальпии растворения и энергии активации диффузии углерода, а также о существенной концентрационной зависимости коэффициента термодинамической активности и коэффициента диффузии углерода в OM_γ -решётке аустенита (γ -Fe). Это отвечает модели идеального решёточного газа с определёнными конфигурационными "запретами" [10], что типично для изотермы сорбции Ленгмюра–Мак-Лина, или распределения типа Ферми. Речь идёт об использовании комбинаторики, аналогичной комбинаторике Ферми. При этом конфигурационные запреты в распределении атомов углерода (идеального решёточного газа) по OM_γ , очевидно, обусловлены свойствами локального состояния вблизи каждой примеси [17, 18], а не принципом запрета Паули, как это имеет место для идеального газа фермионов. Рассмотрение изотермы сорбции Ленгмюра–Мак-Лина как аналога распределения Ферми (применительно к облакам Коттрелла) представлено, например, в [43], где вводится, в частности, аналог энергии Ферми.

3. Результаты обработки данных [10, 11, 20–22, 30] при помощи выражений (1а) и (2а) однозначно показывают, что один атом углерода в OM_γ -решётке в аустените занимает (в терминах и рамках комбинаторики типа Ферми) ячейку из шести октаэдрических междоузлий ($n_{C_\gamma}^* + 1$), которым соответствуют шесть атомов железа в решётке аустенита (см. рис. 1). Это отвечает определённому запрету или "отравлению" для всех шести атомов железа (ближайших соседей примеси) в первой координационной сфере для каждого растворённого (абсорбированного) в аустените атома углерода, находящегося в одном из OM_γ , в отношении абсорбции других атомов углерода. Таким образом, в следующем, более высоком приближении (выражения (3)–(6)), учитывающем некоторое взаимодействие между растворёнными атомами углерода в аустените, можно (и нужно) ограничиться рассмотрением только первой координационной сферы. Результаты, полученные в работах [44–46], показывают, что термодинамические свойства углерода в аустените адекватно определяются взаимодействием с соседними атомами железа только в первой координационной сфере примеси (в рамках квазихимической модели парных взаимодействий). Следует также отметить, что рассматриваемые в ряде работ вторая и даже третья координационные сферы примеси в аустените перекрываются друг с другом при реальных концентрациях углерода (до 8 ат. % C), что, очевидно, не соответствует адекватному определению термодинамической активности примеси в рамках квазихимической модели парных взаимодействий [32].

4. Данные [18] о локальных электронных структурах и ковалентных связях примесей внедрения (C) в аустените (γ -Fe), локализованных, главным образом, в пределах первой координационной сферы. Имеются основания [18, 32] полагать, что только такие короткодействующие и относительно прочные ковалентные σ -связи могут обеспечить "отравление" шести атомов железа в аустените именно в первой координационной сфере растворённого атома углерода.

5. Данные [27, 28] о кластеризации (расслоении) атомов углерода в γ -Fe (при определённых условиях) и об отсутствии их упорядочения типа Fe_4C , Fe_6C и др. (в отличие от наблюдаемого в ряде работ упорядочения атомов азота в аустените по типу Fe_8N ($Fe_{16}N_2$) и др.).

6. Результаты обработки данных [10, 11, 20–22, 29–31] при помощи выражений (3)–(6) позволяют определить энергию взаимодействия между растворёнными атомами углерода (молекулами γ - $Fe_6C(OM_\gamma)_6$) в решётке аустенита ($\epsilon \approx -0,02$ эВ), отвечающую их сравнительно слабому взаимному притяжению, способному привести к их кластеризации (расслоению).

7. Данные [47] о перераспределении локальной электронной плотности для 3d-орбиталей атомов железа — ближайших соседей (первая координационная сфера) растворённых в аустените атомов углерода, которые проявляют свойства положительно заряженных ионов — катионов (как в аустените, так и в мартенсите). Данные [47] об образовании прочных ковалентных σ -связей в мартенсите между атомом углерода и двумя атомами железа — ближайшими к примеси соседями по c -оси, т.е. комплекса Fe_2C , ориентированного вдоль Fe_2 -дипольного искажения или вдоль Fe_2 -диполя, отвечающего d_z^2 -орбитали. Данные [47] согласуются с данными [33] об упругих Fe_2C -диполях в феррите.

8. Данные [48, 49], указывающие на возможность образования упорядоченной Fe_4C_x фазы ($x < 1$) при отпуске мартенсита. Данные [50–53], указывающие на возможность кластеризации, упорядочения и сегрегаций углерода при старении мартенсита, в том числе на границах зёрен и других дефектах решётки [53].

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным отметить (в конструктивно-критическом плане дискуссии с [41, 42]) следующие аспекты проблемы распределения углерода в сталях.

1. Аналитические подходы, методы и результаты [6–9] термодинамического и кристаллохимического анализа, сопоставления и систематизации большого массива данных [10–53] позволяют эффективно решить (на электронном, атомном и наноструктурном уровне) многие "открытые" вопросы, поставленные в [1–5].

2. Подходы и методы анализа, развитые в [6–9], позволяют решить фундаментальную проблему [44, 45] адекватного определения термодинамических свойств углерода в аустените в рамках квазихимической модели парных взаимодействий с соседними атомами железа только в первой координационной сфере примеси, что необходимо учитывать при обработке и интерпретации мёссбауэровских спектров железа в аустените и мартенсите [15, 16, 27, 28, 41, 42, 46–50].

3. При обработке и интерпретации мёссбауэровских спектров железа в мартенсите [16, 27, 28, 41, 46–50] необходимо также учитывать результаты ECPoSAP-анализа [34, 52, 53] (см. рис. 3) и соответствующие другие данные, в частности, из работ [9, 34] о карбидоподобных наносегрегациях на дислокациях (см. рис. 3) и границах зёрен. В свою очередь при обработке и интерпретации ECPoSAP-данных [34, 52, 53] необходимо учитывать результаты мёссбауэровских и других измерений, анализ которых проведён в [9].

4. В качестве следующего объекта аналогичных исследований целесообразно выбрать азотистые стали (для получения дополнительной информации и более глубокого понимания в свете сопоставления их с углеродистыми сталями).

5. Отсутствие удовлетворительного соответствия полученных в настоящей работе результатов с результатами работ [41, 42] (и ряда других работ) указывает на целесообразность детальной конструктивной дискуссии в научной периодике и на конференциях.

7. Заключение

Проведённое исследование показывает, что процесс распределения углерода в системах Fe–C при мартенситных превращениях может быть связан с самопроизвольным протеканием в материале определённой квазихимической реакции в образующихся в аустените в процессе его охлаждения различных кластерных областях, содержащих исходные карбоаустенитные молекулы (с шаровой симметрией) из атомов γ -железа, углерода и октаэдрических γ -междоузлий ($\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$).

При МП имеет место локальное перераспределение электронной плотности (и атомов железа) в исходных молекулах $\gamma\text{-Fe}_6\text{C}(\text{OM}_\gamma)_6$ в кластерных областях с размером порядка критического для старта МП. Такое перераспределение приводит к образованию и упорядочению в этих областях новых карбоферритных молекул $\alpha\text{-Fe}_2\text{C}(\text{OM}_\alpha)_6$ из атомов α -железа, углерода и окта-

эдрических α -междоузлий (с цилиндрической симметрией и более прочными ковалентными σ -связями Fe–C) и определённого количества α -железа и октаэдрических α -междоузлий, а также к образованию высоких локальных напряжений, необходимых для сдвиговой МП-деформации материала. Это можно рассматривать как квазихимическую, или кристаллохимическую составляющую механизма МП в углеродистых сталях.

Показано также, что в углеродистой стали при высокоскоростной МП-деформации может иметь место инициированный мартенситным превращением сопутствующий процесс — диффузионное перераспределение значительной части атомов углерода из решётки мартенсита к образующимся дислокациям (с образованием на них карбидоподобных наносегрегаций), протекающее с аномально высокими коэффициентами диффузии, отвечающими механизму краудинного типа.

Список литературы

1. Курдюмов Г В, Утевский Л М, Энтин Р И *Превращения в железе и стали* (М.: Наука, 1977)
2. Лободюк В А, Эстрин Э И *Мартенситные превращения* (М.: Физматлит, 2009)
3. Лободюк В А, Эстрин Э И *УФН* **175** 745 (2005) [Lobodyuk V A, Estrin E I *Phys. Usp.* **48** 713 (2005)]
4. Могутнов Б М *Изв. РАН. Сер. физ.* **66** 1230 (2002)
5. Банных О А *Программа III Междунар. конф. "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", Москва, 12–15 октября 2009, с. 1*
6. Нечаев Ю С, в сб. *Тезисы докладов Первых Московских Чтений по проблемам прочности материалов, посвящённых памяти В.Л. Иденбома и Л.М. Утевского, Москва, 1–3 декабря 2009, с. 126*
7. Nechaev Yu S, Oechsner A, in *Abstracts of Intern. Workshop "Grain Boundary Diffusion, Stresses and Segregation", Moscow, 1–4 June 2010, p. 52*
8. Нечаев Ю С, в сб. *Тезисы докладов IV Междунар. конф. "Фазовые превращения и прочность кристаллов", посвящённой памяти академика Г.В. Курдюмова, Черноголовка, 16–19 ноября 2010; <http://www.mks-phys.ru/>*
9. Нечаев Ю С *УФН* **178** 709 (2008) [Nechaev Yu S *Phys. Usp.* **51** 681 (2008)]
10. Могутнов Б М, Томилин И А, Шварцман Л А *Термодинамика сплавов железа* (М.: Металлургия, 1984)
11. Криштал М А *Механизм диффузии в железных сплавах* (М.: Металлургия, 1972)
12. Смирнов А А *Теория диффузии в сплавах внедрения* (Киев: Наукова думка, 1982)
13. Новиков И И *Дефекты кристаллической решетки металлов* (М.: Металлургия, 1968)
14. Звягинцев Н В, Могутнов Б М *ФММ* **46** 881 (1978)
15. Choo W K, Kaplow R *Acta Metal.* **21** 725 (1973)
16. Гаврилюк В Г, Надуты В М, Гладун О В *ФММ* **56** (3) 128 (1990)
17. Бернштейн М Л и др. *Металловедение и термическая обработка стали. Справочник Т. 2. Основы термической обработки* (Под ред. М Л Бернштейна, А Г Рахштадта) 3-е изд. (М.: Металлургия, 1983)
18. Morinaga M et al. *J. Phys. F* **18** 923 (1988)
19. Andreev L A et al. *Phys. Status Solidi B* **163** 221 (1991)
20. Нечаев Ю С, Омельченко А В *Журн. физ. хим.* **69** 1765 (1995) [Nechaev Yu S, Omel'chenko A V *Russ. J. Phys. Chem.* **69** 1408 (1995)]
21. Smith R P J. *Amer. Chem. Soc.* **68** 1163 (1946)
22. Banya S, Elliot J F, Chipman J *Metallurg. Trans.* **1** (5) 1313 (1970)
23. Нечаев Ю С, Омельченко А В *Журн. физ. хим.* **69** 1556 (1995)
24. Naka M, Masumoto J, Imai Y *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* **24** (1/2) 30 (1972)
25. Омельченко А В, Сошников В И, Башенко А П *Изв. АН СССР. Металлы* (1) 190 (1991)

26. Сычев В В, Вассерман А А, Козлов А Д *Термодинамические свойства азота* (М.: Изд-во стандартов, 1977) с. 250
27. Gavriljuk V G *ISIJ Int.* **36** 738 (1996)
28. Gavriljuk V G, Shanina B D, Berns H *Acta Mater.* **48** 3879 (2000)
29. Nechaev Yu S, Efimenko S P *Металлофиз. и новейшие технол.* **21** (2) 16 (1999); *Met. Phys. Adv. Technol.* **19** (2) 225 (2001), reprint
30. Wells C, Batz W, Mehl R F *Trans. Met. Soc. AIME* **188** 535 (1950)
31. Marder A R et al. *Metallurg. Trans. A* **16** 1160 (1985)
32. Жуховицкий А А, Шварцман Л А *Физическая химия* 4-е изд. (М.: Металлургия, 1987)
33. Blanter M S et al. *Internal Friction in Metallic Materials. A Handbook* (Berlin: Springer-Verlag, 2007)
34. Wilde J, Cerezo A, Smith G D W *Scripta Mater.* **43** 39 (2000)
35. Новиков И И, Строганов Г Б, Новиков А И *Металловедение, термообработка и металлография* (М.: МИСИС, 1994)
36. Nechaev Yu S *Diffusion Defect Forum* **251–252** 123 (2006)
37. Мазанко В Ф, Покоев А В, Миронов В М *Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций* Т. 1 (М.: Машиностроение, 2006)
38. Инденбом В Л *Письма в ЖЭТФ* **12** 526 (1970) [Indenbom V L *JETP Lett.* **12** 369 (1970)]
39. Chilton J M, Kelly P M *Acta Metallurg.* **16** 637 (1968)
40. Kehoe M, Kelly P M *Scripta Metallurg.* **4** 473 (1970)
41. Sozinov A L, Balanyuk A G, Gavriljuk V G *Acta Mater.* **45** 225 (1997)
42. Большов Л А, Суслов В Н *ФММ* **98** (6) 3 (2004) [Bol'shov L A, Suslov V N *Phys. Met. Metallurg.* **98** 547 (2004)]
43. Hirth J P, Lothe J *Theory of Dislocations* (New York: McGraw-Hill, 1968) [Хирт Дж, Лоте И *Теория дислокаций* (М.: Атомиздат, 1972)]
44. Alex K, McLellan R B *Acta Metallurg.* **19** 439 (1971)
45. Alex K, McLellan R B *Acta Metallurg.* **20** 11 (1972)
46. Gielen P M, Kaplow R *Acta Metallurg.* **15** 49 (1967)
47. Ino H et al. *Acta Metallurg.* **30** 9 (1982)
48. Kaplow R, Ron M, DeCristofaro N *Metallurg. Trans. A* **14** 1135 (1983)
49. Taylor K A, Cohen M *Prog. Mater. Sci.* **36** 151 (1992)
50. Olson G B, Cohen M *Metallurg. Trans. A* **14** 1057 (1983)
51. Nagakura S et al. *Metallurg. Trans. A* **14** 1025 (1983)
52. Peet M et al. *Scripta Mater.* **50** 1277 (2004)
53. Miller M K et al. *Metallurg. Trans. A* **14** 1021 (1983)

The distribution of carbon in steels

Yu.S. Nechaev

G.V. Kurdyumov Institute of Metal Science and Physics, State Research Centre of the Russian Federation

I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy,

2-ya Baumanskaya ul. 9/23, 105005 Moscow, Russian Federation

Tel./Fax (7-495) 777-93 50

E-mail: yuri1939@inbox.ru

The nature and characteristics of the way carbon present in steel is distributed spatially and over states may be related to quasichemical "reactions" that lead to the formation in austenite (γ -Fe–C) and ferrite (α -Fe–C) of "carbo-austenite" and "carbo-ferrite molecules" (nanocomplexes) consisting, along with C atoms, of respectively γ -Fe or α -Fe and of octahedral γ - or α -interstitials. In this way, various aspects of the quasichemical dissolution and diffusion "reactions" of carbon in the material can be determined, as can the quasichemical component of the martensite transformation (MT) mechanism in carbon steels.

PACS number: **61.72.–y, 62.20.–x, 81.30.Kf**

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201105b.0483

Bibliography — 53 references

Received 15 August 2010, revised 18 September 2010

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (5) 483–490 (2011)

Physics–Uspekhi **54** (5) (2011)