

PACS numbers: 05.70.Ln, 64.60.Ej, 66.30.Dn, 81.10.Jt, 81.30.Kf, 82.60.Hc, 82.60.Lf

## **Нерівноважний термодинамічний модель процесу перерозподілу легувальних елементів і формування структури в низьковуглецевій криці під час уповільненого охолодження**

С. В. Бобирь, Е. В. Парусов, І. М. Чуйко, Е. В. Олійник, В. В. Жуков\*

*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України,  
пл. Академіка Стародубова, 1,  
49107 Дніпро, Україна*

*\*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,  
вул. Казимира Малевича, 11,  
03150 Київ, Україна*

Виконано нерівноважну термодинамічну аналізу дифузії легувальних елементів у процесі формування структури під час уповільненого безперервного охолодження легованої низьковуглецевої криці CrMoV1Si зварювального призначення. Наведено приклади розрахунку рушійних сил, перехресних коефіцієнтів і потоків у Онсаґерових рівняннях для модельної термодинамічної системи. Виконана термодинамічна аналіза уможливила теоретично описати дифузійні потоки легувальних елементів у низьковуглецевій криці CrMoV1Si, а також запропонувати механізм формування її структури у процесі уповільненого безперервного охолодження з урахуванням перерозподілу Карбону, Мангану та Силіцію між струк-

Corresponding author: Serhiy Volodymyrovych Bobyr'  
E-mail: svbobyr07@gmail.ua

*Z. I. Nekrasov Iron and Steel Institute, N.A.S. of Ukraine,  
1 Academician Starodubov Sqr., UA-49107 Dnipro, Ukraine*  
*\*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,  
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. V. Bobyr', E. V. Parusov, I. M. Chuyko, E. V. Oliynyk, and V. V. Zhukov, Non-Equilibrium Thermodynamic Model of the Process of Redistribution of Alloying Elements and Structure Formation in Low-Carbon Steel during Slow Cooling, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **48**, No. 3: 275–292 (2026) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.48.03.0275

© Publisher PH “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2026. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

турними складовими криці. Проведено розрахункову оцінку розмірів та об'ємної частки аустенітних і мартенситних ділянок, що формуються за уповільненого охолодження досліджуваної криці. Показано, що мартенситні ділянки, які утворюються внаслідок бездифузійного перетворення збагаченого Карбоном і Манганом залишкового аустеніту, можуть сягати середнього діаметра до 6 мкм за швидкості охолодження у  $0,05^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , що відповідає даним експерименту.

**Ключові слова:** нерівноважна термодинаміка, рівняння дифузії, низьковуглецева криця, легувальні елементи, залишковий аустеніт, структурні складові.

A non-equilibrium thermodynamic analysis of the diffusion of alloying elements during the structure-formation process under slow continuous cooling of low-carbon CrMoV1Si steel for welding applications is performed. Examples are provided for the calculation of driving forces, cross coefficients, and fluxes within the scopes of Onsager equations for a model thermodynamic system. The conducted thermodynamic analysis made it possible to describe theoretically the diffusion fluxes of alloying elements in low-carbon CrMoV1Si steel as well as to propose a mechanism for its structure formation during slow continuous cooling, taking into account the partitioning of carbon, manganese, and silicon between the structural constituents of the steel. A computational assessment of the size and volume fraction of austenitic and martensitic areas formed during slow continuous cooling of the studied steel is carried out. As shown, the martensitic areas formed because of diffusionless transformation of carbon- and manganese-enriched retained austenite can reach an average diameter of up to  $6\ \mu\text{m}$  at a cooling rate of  $0.05^{\circ}\text{C}/\text{s}$  that corresponds to experimental data.

**Key words:** non-equilibrium thermodynamics, diffusion equations, low-carbon steel, alloying elements, retained austenite, structural components.

*(Отримано 24 червня 2025 р.; остаточн. варіант — 15 жовтня 2025 р.)*

## 1. ВСТУП

Одним з основних матеріалів для зварювання теплостійких низьколегованих Cr–Mo- і Cr–Mo–V-криць перлітного класу в середовищі захисних газів і під флюсом є зварювальний дріт із криці CrMoV1Si за ДСТУ EN ISO 21952:2015 (аналог Св-08ХГСМФА за ГОСТ 2246-70) [1]. Використання такого дроту під час виготовлення та ремонту енергетичного, хемічного й нафтопереробного обладнання стає все більш актуальним у контексті реновації пошкоджених промислових об'єктів і транспортної інфраструктури України. Виготовлення зварювального дроту з низьковуглецевих легованих криць методом волочіння пов'язане з низькою складностей, однією з яких є низька технологічна пластичність металу, яку зумовлено підвищеною кількістю структурних складових, що слабо деформу-

ються (переважно — мартенситу та меншою мірою — бейніту) у феритній матриці [2–6]. Мінімізація кількості таких високотвердих компонент у структурі криць зварювального призначення є важливою й актуальною науково-прикладною проблемою.

Природа утворення мартенситу в низьковуглецевих легованих крицях під час уповільненого охолодження вивчено недостатньо, а наявність структур гартування у крицях зварювального призначення найчастіше розглядається у контексті утворення їх у металі зварного шву та зоні термічного впливу виробу, що зварюється [7–12]. Водночас відомостей про закономірності формування таких структурних компонент у самих зварювальних матеріалах під час виготовлення їх є вкрай мало, а деякі аспекти мікроструктурної еволюції й особливостей утворених фаз залишаються невивченими.

За результатами попередніх досліджень [1] авторами цієї роботи встановлено, що об'ємна частка мартенситних ділянок у структурі криці CrMoV1Si та їхні розміри збільшуються з пониженням швидкості охолодження (від  $\cong 9\%$  об. для  $0,20^\circ\text{C}/\text{c}$  до  $\cong 21\%$  об. для  $0,05^\circ\text{C}/\text{c}$ ); кількість перліту та бейніту відповідно зменшується, а кількість мартенситу збільшується. Збільшення кількості мартенситної фази у зазначених умовах виявилось несподіваним результатом, що вимагало проведення додаткових досліджень, а сам факт такої мікроструктурної еволюції представляє як науковий, так і практичний інтерес.

Процес формування мартенситних ділянок у вуглецевій криці має супроводжуватися достатньо інтенсивним перерозподілом легувальних елементів, насамперед, Карбону [13–15], що забезпечує можливість метастабільної рівноваги аустеніту з феритом, а потім і подальшого перетворення залишкового аустеніту в мартенсит.

Концепція метастабільної рівноваги між аустенітом і феритом добре відома та розроблена авторами робіт [16–21] для умов, коли перерозподіл Карбону між фазами відбувається повністю, а дифузія атомів елементів заміщення відсутня.

Проте слід враховувати, що перетворення, які відбуваються в умовах рівноваги або парарівноваги, обов'язково включають міграцію міжфазних меж і таким чином вимагають переміщень атомів Феруму та легувальних елементів заміщення за відносно високих температур оброблення криці [16, 17].

Коли рух міжфазних меж ферит–аустеніт ефективно обмежено, що має місце за низьких температур оброблення криць, для цієї суміші неможливо досягти рівноваги у системі Fe–C (або парарівноваги у багатокомпонентних системах стопів) [21]. Метастабільна рівновага  $\alpha/\gamma$  у випадку нерухомої або обмеженої межі поділу називається тому «обмеженою парарівновагою» або CPE (Constrained Paraequilibrium) [22]. CPE власне визначається однією термодинамічною вимогою й одним ключовим обмеженням балансу речовини.

У роботі [22] ці результати розглянуто з позицій рівноважної термодинаміки.

По-перше, дифузія Карбону завершується за умов СРЕ, коли хемічний потенціал Карбону є однаковим у фериті й аустеніті. За СРЕ термодинамічна умова, що хемічний потенціал Карбону однаковий в обох фазах, вимагає лише того, щоб дотичні до кривих вільної енергії фериту й аустеніту перетинали вісь Карбону в одній точці. З позицій нерівноважної термодинаміки сам процес вирівнювання хемічних потенціалів Карбону в обох фазах становить значний інтерес і визначає подальшу кінцеву структуру криці [23, 24].

По-друге, фактичні фазові склади за СРЕ мають задовольняти спеціальну умову балансу речовини, пов'язану зі стаціонарною межею поділу  $\gamma/\alpha$ . Це обмеження вимагає, щоб кількість атомів Феруму (й елементів заміщення) зберігалася в кожній фазі під час перерозподілу Карбону [22].

Приклади розрахунків СРЕ було представлено в роботі [13], де було показано, що більша частина Карбону в криці, як очікується, буде дифузійно перерозподілена з  $\alpha$ - у  $\gamma$ -фазу; водночас можливі достатньо високі рівні збагачення аустеніту Карбоном. Встановлено, що склад аустеніту в умовах обмеженої парарівноваги може бути добре апроксимований, якщо припустити, що практично весь Карбон з  $\alpha$ -фази перерозподіляється в аустеніт, а потім застосувати відповідний баланс Карбону на основі кількості залишкового аустеніту, присутнього після гартування [21]. Цей баланс є базовим у розрахунках зміни структури криці в умовах нерівноважної термодинаміки [22–24].

За наявності рухомої міжфазної межі  $\gamma/\alpha$  та легувальних елементів у криці (у нашому випадку — Mn та Si) рівняння дифузії мають містити додаткові компоненти, що характеризують баланс цих елементів і відповідні кінетичні коефіцієнти [23, 24]. Водночас необхідно враховувати різну активність цих елементів у фазах криці та їхній вплив на активність Карбону в цих фазах [25, 26].

У роботі [27] повідомлялося, що завдяки створенню концентраційної неоднорідності за Mn у високотемпературному аустеніті в результаті гартування утворюється структура, яка складається зі збагаченого Манганом залишкового аустеніту та збідненого цим елементом мартенситу, в якому посилюється дифузія атомів Карбону з мартенситу в аустеніт, а утворення карбідів пригнічується відповідним легуванням. Це підвищує ефективність використання Карбону для стабілізації залишкового аустеніту та, своєю чергою, поліпшує механічні властивості криці.

У роботах [28, 29] показано, що Mn під час міжкритичного відпаду концентрується в аустеніті, що поліпшує прогартуваність двофазної криці. У роботі [30] встановлено, що під час міжкритичного відпаду Mn і Si концентрувалися шляхом дифузійного пере-

розподілу в аустеніті та фериті відповідно. Проте вплив перерозподілу Mn і Si під час охолодження на утворення залишкового аустеніту в низьковуглецевій леґованій криці встановлений не був.

Теорія фазових перетворень, контрольованих дифузією, успішно розвивається [31–40]; проте кінетика формування залишкового аустеніту й остаточної структури низьковуглецевих леґованих криць за уповільненого охолодження практично не розглядалася. Отже, ці питання є актуальними для дослідження.

Метою даної роботи є нерівноважна термодинамічна аналіза процесу дифузійного перерозподілу леґувальних елементів, зокрема C, Mn і Si, стабілізації залишкового аустеніту та подальшого структуроутворення у низьковуглецевій леґованій криці у процесі уповільненого безперервного охолодження.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Матеріалом для дослідження є криця CrMoV1Si з хемічним складом (% ваг.): 0,08C–1,30Mn–0,54Si–1,06Cr–0,54Mo–0,24V–Fe (основа).

Зразки діаметром у 2 мм і довжиною у 76 мм піддавали термічному обробленню з використанням автоматизованої системи імітації термодформаційних процесів Gleeble 3800 (США). Термічний цикл включав нагрівання зразків до температури повної аустенізації у 950°C зі швидкістю у 0,5°C/с, витримування за цієї температури впродовж 210 с і регламентоване безперервне охолодження зі швидкістю у 0,05°C/с до кімнатної температури.

Дослідження зразків після термічного оброблення проводили методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ), рентгеноспектральної мікроаналізи (РСМА) та Оже-спектроскопії (ОС) на Оже-мікросонді Jeol JAMP-9500F (Японія) зі встановленим на ньому рентгенівським енергодисперсійним спектрометром INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments, Велика Британія). Енергія первинного електронного пучка становила 10 кеВ за струму у 0,5 нА для методів РЕМ і РСМА та струму у 10 нА для методи ОС. Перед дослідженням поверхню зразків шліфували, полірували та прощавлювали у розчині ніталю за стандартною методикою. Вакуум у камері аналізи знаходився у межах  $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-8}$  Па. Вміст Карбону в структурних складових визначали методом ОС, а інших леґувальних елементів — методом РСМА. Усереднені значення вмісту хемічних елементів визначали як середнє арифметичне щонайменше трьох вимірювань.

Мікротвердість окремих структурних складових визначали за допомогою твердоміра ЛЕЕВ LHVS-1000Z (КНР) із навантаженням у 0,981 Н ( $HV_{0,1}$ ).

Математичне моделювання проводилось із використанням персонального комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням.

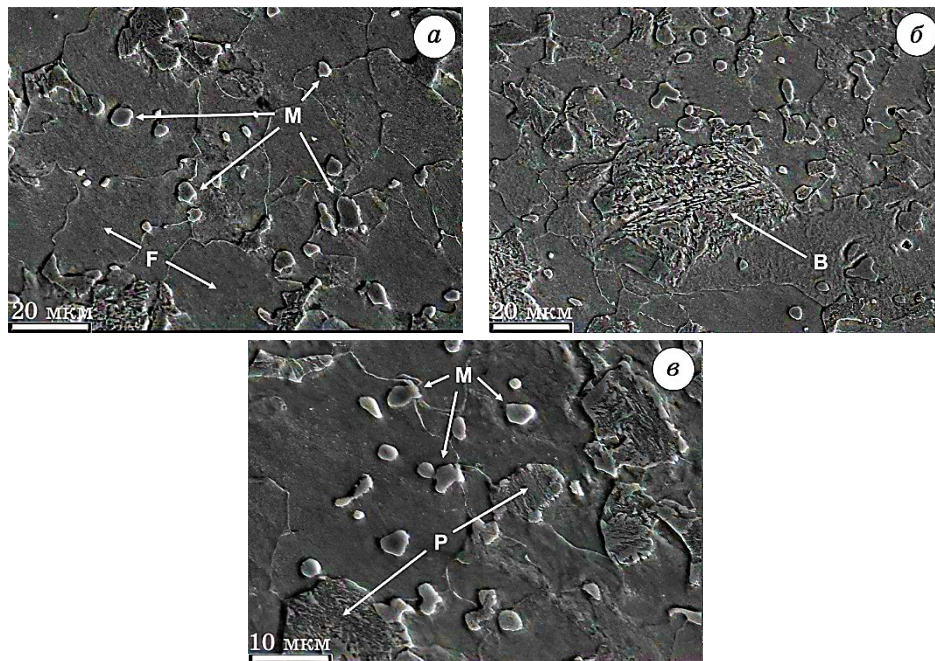
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Експериментальні результати

Мікроструктура досліджуваної криці (рис. 1) після термічного оброблення за експериментальним режимом являла собою феритну матрицю (183–218  $HV_{0,1}$ ) з окремими ділянками перліту (273–286  $HV_{0,1}$ ) і бейніту (304–321  $HV_{0,1}$ ). Крім того, спостерігалися відносно рівномірно розподілені у площині шліфа окремі зерна мартенситу з високою твердістю (731–897  $HV_{0,1}$ ), що розташовувалися переважно на межах феритних зерен, а в окремих випадках — і всередині них.

РСМА та ОС показали, що в криці CrMoV1Si у процесі уповільненого охолодження від температури аустенітизації до кімнатної температури між структурними складовими відбувається активний дифузійний перерозподіл деяких легувальних елементів (табл. 1):

- С і Mn у процесі охолодження активно дифундують із  $\alpha$ -фази, яка



**Рис. 1.** Мікроструктура криці CrMoV1Si після термічного оброблення за експериментальним режимом (РЕМ, детектування вторинних електронів): F—ферит, P—перліт, B—бейніт, M—мартенсит.

**Fig. 1.** Microstructure of CrMoV1Si steel after heat treatment according to the experimental mode (SEM, secondary electron detection): F—ferrite, P—pearlite, B—bainite, M—martensite.

формується, у залишки  $\gamma$ -фази, що приводить до підвищення їхньої концентрації у новоутворених структурних складових, причому що нижчою є температура утворення їх, то вищим є вміст у них цих елементів;

- Si як феритоутворювальний елемент активно насичує  $\alpha$ -фазу, а в залишковому аустеніті присутній лише у вигляді слідів, оскільки до моменту його перетворення на мартенсит дифузійний перерозподіл цього елемента відбувається достатньо повно;

- V практично відсутній у фериті, оскільки бере активну участь в утворенні легованих карбідів у перліті та бейніті, а мартенсит успадковує його концентрацію від залишкового аустеніту, з якого він утворюється за низьких температур.

Слід зазначити, що у процесі структуроутворення досліджуваної криці перерозподіл Cr і Mo між фазовими складовими практично не відбувався; тому дифузія цих елементів нами не розглядалася.

Аустеніт у низьковуглецевих крицях під час охолодження нижче температури  $A_{c3}$  є метастабільною фазою; його стабільність сильно залежить від температури та визначається концентрацією Карбону й легувальних елементів. Під час охолодження криці відбувається  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення з перерозподілом Карбону у напрямку з фериту в аустеніт і формуванням певної кількості легованого аустеніту, стабільність якого зростає зі збільшенням у ньому концентрації легувальних елементів.

Процес перерозподілу Карбону між аустенітом і феритом під час дифузійного перетворення у крицях детально розглянуто у роботі [41]. Зростання феритних зародків проковує витіснення атомів Карбону у неперетворений аустеніт завдяки різній активності Карбону в  $\alpha$ - та  $\gamma$ -модифікаціях заліза.

У процесі розвитку дифузійного перетворення в низьковуглецевих крицях, коли кількість фериту істотно перевищує кількість залиш-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Хемічний склад різних структурних складових криці CrMoV1Si після термічного оброблення за експериментальним режимом.

**TABLE 1.** The chemical composition of various structural constituents of CrMoV1Si steel after heat treatment according to the experimental mode.

Структурна складова	Вміст хемічних елементів, % wag.					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Аустеніт (плавковий склад)	0,08	0,54	1,30	1,06	0,54	0,24
Ферит	0,03	0,73	0,42	0,90	0,57	0,01
Перліт	0,90	0,67	0,83	1,09	0,48	0,25
Бейніт	1,12	0,39	0,98	0,96	0,60	0,10
Мартенсит	1,64	0,10	1,44	1,05	0,62	0,21

кового аустеніту, концентрація Карбону в останньому може значно перевищувати 1% ваг. [42, 43], що зумовлює термодинамічну стабілізацію  $\gamma$ -фази. Залежно від фактичної локальної концентрації Карбону та швидкості охолодження, такий аустеніт у процесі пониження температури може зазнавати перлітного, бейнітного або мартенситного перетворення, що й спостерігається у досліджуваній криці.

Особливий інтерес становить утворення високотвердих мартенситних зерен у криці CrMoV1Si, як показано на рис. 1, зі значною концентрацією С і Mn (табл. 1). Нижче буде наведено термодинамічний модель цього процесу.

### 3.2. Теоретичний опис процесу перерозподілу легувальних елементів

Нерівноважна термодинаміка надає необхідний апарат для аналізу дифузійних процесів у залізобуглецевих стопах. У загальному випадку термодинамічні рівняння дифузії мають вигляд [31–33]:

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

де  $J_i$  — потоки хемічних елементів,  $X_k$  — термодинамічні сили,  $L_{ik} = L_{ki}$  — Онсагерові кінетичні коефіцієнти,  $i, k$  — номери зарядів (субстратів перенесення).

Основними рушійними силами фазових перетворень у нерівноважній термодинаміці та фазово-польовому моделюванні є градієнти хемічних потенціалів компонентів [31–33]. Під час розгляду дискретних систем у якості термодинамічних сил використовуються скінченні різниці хемічних потенціалів ( $-\Delta\mu_i$ ) під час переходу з метастабільного стану в стабільний [23, 24].

Для теоретичного опису процесу перерозподілу елементів у криці використано апарат нерівноважної термодинаміки, розвинений у роботах [23, 24] для дискретних систем. Цей підхід дає змогу аналізувати енергетичні параметри процесу дифузії та кількісні співвідношення для елементів без урахування їхніх градієнтів.

### 3.3. Постановка задачі й основні співвідношення

У нашій модельній системі розглядатимемо дві фази — леговану  $\alpha$ -фазу (F) та залишковий аустеніт (A), у яких відбуваються дифузійні потоки Карбону, Феруму, Мангану та Силіцію (рис. 2). Перерозподілом Хрому, Молібдену та Ванадію ми нехтуємо й у подальших розрахунках не враховуємо. Тому як змінні будемо використовувати чотири величини — концентрації Карбону, Феруму, Мангану та Силіцію у фериті.

У разі нехтування дифузією вакансій і зміною об'єму системи для

потоків між фазами приймемо наступну умову [23]:

$$J_{\text{Fe}} + J_{\text{C}} + J_{\text{Mn}} + J_{\text{Si}} = 0 ; \quad (2)$$

отже, один із потоків (у нашому випадку —  $J_{\text{Fe}}$ ) є залежною величиною. Впливом Феруму на параметри дифузії інших елементів ми будемо нехтувати у подальшому викладі.

Згідно з (1), термодинамічні рівняння для потоків у фериті набувають вигляд:

$$J_{\text{C}} = -L_{11}\Delta\mu_{\text{C}} - L_{12}\Delta\mu_{\text{Mn}} - L_{13}\Delta\mu_{\text{Si}} , \quad (3.1)$$

$$J_{\text{Mn}} = -L_{21}\Delta\mu_{\text{C}} - L_{22}\Delta\mu_{\text{Mn}} - L_{23}\Delta\mu_{\text{Si}} , \quad (3.2)$$

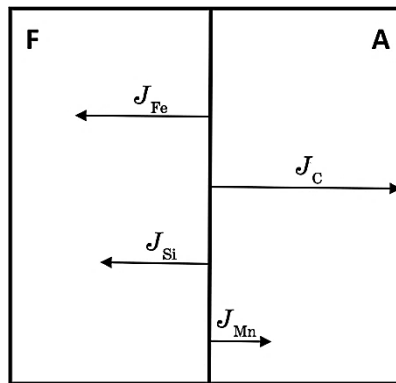
$$J_{\text{Si}} = -L_{31}\Delta\mu_{\text{C}} - L_{32}\Delta\mu_{\text{Mn}} - L_{33}\Delta\mu_{\text{Si}} , \quad (3.3)$$

де  $J_{\text{C}}$ ,  $J_{\text{Mn}}$ ,  $J_{\text{Si}}$  — потоки Карбону, Мангану та Силіцію відповідно.

Зв'язки для Онсаґерових кінетичних коефіцієнтів мають вигляд [23, 24]:

$$L_{ik} = L_{ki} = \pm\sqrt{L_{ii}L_{kk}} , \quad i, k = 1, 2, 3 , \quad (4)$$

а знак перед коренем обирається залежно від знаку впливу елемента на потік, що розглядається (див. рис. 2). Воднораз зв'язок (4) виконується для систем, що близькі до рівноваги, і для реальної системи є приблизним.



**Рис. 2.** Схема процесу міжфазної дифузії елементів у низьковуглецевій легованій криці (F — ферит, A — аустеніт).

**Fig. 2.** Scheme of the process of interphase diffusion of elements in low-carbon alloy steel (F—ferrite, A— austenite).

### 3.4. Розрахунок термодинамічних сил для дифузії елементів

Знайдемо величини термодинамічних сил процесу дифузії елементів криці з системою легування (% ваг.) 0,08C–1,3Mn–0,54Si–Fe (основа) під час охолодження. Будемо вважати, що у вихідному твердому розчині криці знаходиться Карбон з концентрацією (у атомних частках)  $C_C = 0,004$ , Манган —  $C_{Mn} = 0,013$  і Силіцій —  $C_{Si} = 0,011$ .

З експериментальних даних відомо [38], що Карбон достатньо швидко може дифундувати з  $\alpha$ -розчину леґованої криці за температур у  $550^\circ\text{C}$  і вище.

Термодинамічну силу для Карбону у фериті можна розрахувати за формулою [23, 24, 44]:

$$-\Delta\mu_C = -RT \ln \frac{a_C^0}{a_C^\alpha}, \quad (5)$$

де  $a_C^\alpha$  — величина термодинамічної активності Карбону в  $\alpha$ -розчині, що приблизно дорівнює його концентрації,  $R$  — універсальна газова стала,  $T$  — температура стопу,  $a_C^0$  — величина термодинамічної активності Карбону в  $\alpha$ -розчині у стандартному стані, що приблизно дорівнює рівноважній концентрації Карбону за діаграмою стану Fe–C за даної температури (для розрахунків прийнято температуру у 1000 К, яка є близькою до критичної точки  $A_{c1}$  досліджуваної криці).

Тоді з виразу (5) за  $T = 1000$  К можна знайти значення

$$-\Delta\mu_C = 5,8 \text{ кДж}. \quad (6)$$

Під час дифузії Мангану з твердого  $\alpha$ -розчину в аустеніт різницю термодинамічних потенціалів можна оцінити за формулою

$$-\Delta\mu_{Mn} = -RT \ln \frac{a_{Mn}^\gamma}{a_{Mn}^\alpha} = 10,4 \text{ кДж}, \quad (7)$$

де  $a_{Mn}^\alpha$  — величина термодинамічної активності Мангану у твердому  $\alpha$ -розчині, що дорівнює поточній концентрації Мангану  $C_{Mn}^\alpha$ ,  $a_{Mn}^\gamma$  — величина термодинамічної активності Мангану в аустеніті, що дорівнює

$$a_{Mn}^\gamma = \frac{C_{Mn}^\gamma}{K_{Mn}}, \quad (8)$$

де  $C_{Mn}^\gamma$  — поточна концентрація Мангану в аустеніті,  $K_{Mn}$  — коефіцієнт розподілу Мангану між  $\alpha$ -фазою й аустенітом, який у нашому випадку дорівнює 3,5.

Манган дифундує з фериту в аустеніт.

Подібним чином знаходимо різницю термодинамічних потенціалів для Силіцію між феритом та аустенітом:

$$-\Delta\mu_{\text{Si}} = -RT \ln \frac{a_{\text{Si}}^{\gamma}}{a_{\text{Si}}^{\alpha}} = -15,8 \text{ кДж}, \quad (9)$$

де  $a_{\text{Si}}^{\alpha}$  — величина термодинамічної активності Силіцію в твердому  $\alpha$ -розчині, що дорівнює  $C_{\text{Si}}^{\alpha}$ ,  $a_{\text{Si}}^{\gamma}$  — величина термодинамічної активності Силіцію в аустеніті, що дорівнює

$$a_{\text{Si}}^{\gamma} = \frac{C_{\text{Si}}^{\gamma}}{K_{\text{Si}}}, \quad (10)$$

де  $C_{\text{Si}}^{\gamma}$  — поточна концентрація Силіцію в аустеніті,  $K_{\text{Si}}$  — коефіцієнт розподілу Силіцію між  $\alpha$ -фазою й аустенітом, який у нашому випадку дорівнює 0,15.

Силіцій дифундує з аустеніту в  $\alpha$ -фазу.

Різниці термодинамічних потенціалів (6), (7) і (9) мають однозначний фізичний сенс, оскільки є кількостями теплоти, що виділяється під час дифузії одного молу речовини в криці за даної температури (1000 К), тобто Карбону, Мангану та Силіцію відповідно.

### 3.5. Вплив легувальних елементів на зміну термодинамічної активності Карбону

Зміна термодинамічної активності Карбону в  $\alpha$ -розчині через легування компонентом  $i$  можна знайти за методикою [44, 45] з рівняння

$$\ln \frac{a_{\text{C}}}{a_{\text{C}_0}} = \beta_i N_i, \quad (11)$$

де  $\beta_i$  — коефіцієнт впливу елемента на термодинамічну активність Карбону у фериті,  $N_i$  — вміст елемента у стопі (у атомних частках),  $a_{\text{C}_0}$  — термодинамічна активність Карбону для фериту в стандартному стані.

Величина  $\beta_i$  розраховується через коефіцієнт міжфазного розподілу легувального елемента  $K_i = N_{i(\gamma)} / N_{i(\alpha)}$  та атомної частки Карбону у стопі  $N_{\text{C}}$  [44, 45]:

$$\beta_i = - \frac{(K_i - 1) + (N_{\text{C}(\gamma)} - K_i N_{\text{C}(\alpha)})}{(K_i - 1) N_{\text{C}} + (N_{\text{C}(\gamma)} - K_i N_{\text{C}(\alpha)})}. \quad (12)$$

З неістотною похибкою для кількісної оцінки його величини для низьколегованих стопів можна прийняти  $N_{\text{C}(\gamma)} \cong 0,09$ ,  $N_{\text{C}(\alpha)} \cong 0,001$  — атомна частка Карбону в нелегованих фазах криці, яку прийнято

за діаграмою стану Fe–C.

Використовуючи для оцінки коефіцієнт розподілу Мангану між  $\alpha$ - та  $\gamma$ -фазами  $K_{Mn}$ , що дорівнює 3,5 [45], знаходимо величину коефіцієнта впливу  $\beta_{Mn}$ :

$$\beta_{Mn} = \frac{-2,5}{2,5N_C + 0,086} = -28,8. \quad (13)$$

Подібним чином для Силіцію, використовуючи коефіцієнт розподілу Силіцію між  $\alpha$ - та  $\gamma$ -фазами  $K_{Si} = 0,15$ , знаходимо  $\beta_{Si}$ :

$$\beta_{Si} = \frac{0,76}{-0,85N_C + 0,09} = 8,8. \quad (14)$$

Термодинамічна сила для Карбону у фериті за наявності легування змінюється на величину [34]

$$-\Delta\mu_C^V = -RT \left( \sum \Delta\mu_C^i \right) = -RT \left( \sum \beta_i N_i \right), \quad (15)$$

тобто у нашому випадку за  $T = 1000$  К

$$-\Delta\mu_C^V = -8314(-0,374 + 0,097) = 2,3 \text{ кДж}.$$

З наведених вище розрахунків видно, що Силіцій і Манган є елементами, що чинять протилежний вплив на активність Карбону у фериті: Манган понижує, а Силіцій підвищує термодинамічну активність Карбону.

### 3.6. Величини кінетичних коефіцієнтів у рівняннях дифузії

З урахуванням експериментальних даних та одержаних результатів знайдемо величини кінетичних коефіцієнтів  $L_{ii}$  у Онсагерових рівняннях у момент дифузії за  $T = 1000$  К.

Як відомо [23, 24], кінетичні коефіцієнти  $L_{ii}$  пов'язані з коефіцієнтами дифузії  $D_i$  співвідношенням

$$L_{ii} = \frac{C_i D_i}{RT}, \quad (16)$$

де  $C_1$  — концентрація Карбону в криці (0,004),  $C_2$  — концентрація Мангану в криці (0,013),  $C_3$  — концентрація Силіцію в криці (0,011).

Залежності коефіцієнтів дифузії елементів у низьковуглецевому низьколегованому фериті від температури знайдено за експериментальними даними роботи [46] і розробленим у роботах [47, 48] статистичним калькуляційним моделем:

$$D_C^\alpha = 7,52 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \exp\left[\frac{-88230}{RT}\right] [\text{м}^2/\text{с}] [36], \quad (17.1)$$

$$D_{\text{Mn}}^\alpha = 2,32 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \exp\left[\frac{-195180}{RT}\right] [\text{м}^2/\text{с}] [35, 37], \quad (17.2)$$

$$D_{\text{Si}}^\alpha = 9,60 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \exp\left[\frac{-175363}{RT}\right] [\text{м}^2/\text{с}] [35, 37]. \quad (17.3)$$

За температури  $T = 1000$  К

$$D_1 = D_C^\alpha \approx 6,14 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}, \quad D_2 = D_{\text{Mn}}^\alpha \approx 4,30 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_3 = D_{\text{Si}}^\alpha \approx 1,73 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Використовуючи співвідношення (4), (16) і (17.1)–(17.3), знаходимо величини кінетичних коефіцієнтів для нашої системи:

$$L_{11} = 0,295 \cdot 10^{-18}, \quad L_{22} = 0,67 \cdot 10^{-21}, \quad L_{33} = 2,29 \cdot 10^{-21}, \\ L_{12} = 1,41 \cdot 10^{-20}, \quad L_{13} = -2,6 \cdot 10^{-20}, \quad L_{23} = -1,24 \cdot 10^{-21}.$$

Отже, система рівнянь (5) набуває вигляду:

$$J_C = 0,295 \cdot 10^{-18} (-\Delta\mu_C) + 1,41 \cdot 10^{-20} (-\Delta\mu_{\text{Mn}}) - 2,6 \cdot 10^{-20} (-\Delta\mu_{\text{Si}}), \quad (18.1)$$

$$J_{\text{Mn}} = 1,41 \cdot 10^{-20} (-\Delta\mu_C) + 0,67 \cdot 10^{-21} (-\Delta\mu_{\text{Mn}}) - 1,24 \cdot 10^{-21} (-\Delta\mu_{\text{Si}}), \quad (18.2)$$

$$J_{\text{Si}} = -2,6 \cdot 10^{-20} (-\Delta\mu_C) - 1,24 \cdot 10^{-21} (-\Delta\mu_{\text{Mn}}) + 2,29 \cdot 10^{-21} (-\Delta\mu_{\text{Si}}). \quad (18.3)$$

З рівнянь (18.1)–(18.3) випливає, що величини потоків легувальних елементів зростають через перехресні коефіцієнти  $L_{12}$  та  $L_{23}$ . Величина потоку Карбону, що має позитивний знак, визначається переважно власним коефіцієнтом  $L_{11}$ . Термодинамічні сили Мангану та Силіцію роблять певний внесок у величини потоків.

Тоді, як показують безпосередні обчислення, за  $T = 1000$  К

$$J_C = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}, \quad J_{\text{Mn}} = 1,1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}, \\ J_{\text{Si}} = -2,1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}, \quad J_{\text{Fe}} = -2,1 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Зазначимо, що потік Феруму є уявним, тобто необхідним для балансу концентрацій і потоків в обох фазах. У цей потік у загальному випадку входять і невраховані нами потоки інших елементів.

### 3.7. Оцінювання лінійних розмірів та об'ємної частки ділянок легованого аустеніту (мартенситу) в криці

Знаючи величини дифузійних потоків легувальних елементів, мо-

жна розрахувати лінійні розміри фаз, що утворюються, за аналогією з розрахунками, виконаними у роботах [23, 48].

Припустимо, що ділянки леґованого аустеніту, що формуються під час охолодження криці, у результаті дифузійного перерозподілу леґувальних елементів, перш за все, Манґану та Силіцію, мають рівновісну форму і характеризуються середнім лінійним розміром  $D$  (діаметром). Формування такої ділянки відбувається внаслідок протікання потоків Силіцію та Манґану на віддаль  $R = D/2$  — умовного радіуса такої ділянки. Тому аустеніт, що залишається, стає неоднорідним за хемічним складом і містить мікроб'єми з підвищеним вмістом Манґану та пониженим вмістом Силіцію.

Нехай у момент часу  $t$  поверхня мікроб'єму діаметром  $D$  дорівнює  $S$ . Оскільки за проміжок часу  $dt$  діаметер мікроб'єму змінюється на величину  $dD$ , то зміна його маси дорівнює

$$dM = \rho S dD, \quad (19)$$

де  $\rho$  — густина аустеніту.

Але зміна маси за цей проміжок часу може бути визначена відповідно до першого закону дифузії за рівнянням [24, 48] з урахуванням, що перепад термодинамічного потенціалу Манґану, який ми розраховували раніше, відбувається на віддалі умовного радіуса мікроб'єму  $i$  є аналогом градієнту концентрації:

$$dM = \left( \frac{\rho S K J_{\text{Mn}}}{R} \right) dt, \quad (20)$$

де  $K$  — коефіцієнт, який дорівнює відношенню маси мікроб'єму аустеніту до маси елемента, що перерозподілився, в даному випадку — Манґану ( $\cong 100$ ).

Зіставляючи рівняння (19) і (20), знаходимо:

$$2R dR = K J_{\text{Mn}} dt,$$

звідки

$$R^2 = K \int_0^t J_{\text{Mn}} dt. \quad (21)$$

Якщо прийняти, що потік Манґану експоненційно залежить від часу:

$$J_{\text{Mn}} = J_{\text{Mn}}^0 \exp\left(\frac{-t}{T}\right), \quad (22)$$

тоді, виконавши інтегрування потоку за часом, максимальний радіус мікроб'єму аустеніту з підвищеним вмістом Манґану можна

знайти за простою формулою

$$R = \sqrt{KJ_{\text{Mn}}\tau}, \quad (23)$$

де  $\tau$  — період часу, за який пониження величини потоку елементу відбувається у  $e$  разів.

Чисельне моделювання показало, що величини потоків Мангану та Силіцію понижуються у  $e$  разів під час пониження температури системи на  $\cong 40^\circ\text{C}$  — від 1040 К до 1000 К. Тоді за швидкості охолодження у  $0,05^\circ\text{C}/\text{с}$  період часу має значення  $\tau = 800$  с.

Підставляючи у формулу (23) величину  $K$  для леґованого аустеніту та потоку Мангану знаходимо для  $\tau = 800$  с максимальний розрахунковий розмір ділянок леґованого аустеніту:

$$D = 2R = 2 \cdot 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 6,0 \text{ мкм}.$$

Ми припускаємо, що ці, стабілізовані Манганом, мікроділянки аустеніту у процесі охолодження залишаються неперетвореними до відносно низьких температур і зазнають у подальшому мартенситне перетворення під час охолодження до кімнатної температури. Тоді розраховані розміри леґованих Манганом ділянок аустеніту достатньо близькі до визначених експериментально величин розмірів мартенситних ділянок у структурі досліджуваної криці (3–5 мкм). Причому в цих залишкових ділянках аустеніту концентрується також і Карбон шляхом його перерозподілу з  $\alpha$ -фази, кількість якої ще продовжує зростати, а вміст Силіцію значно понижується — з 0,54% ваг. до 0,10% ваг.

Оцінити об'ємну частку таких ділянок можна, виходячи з умови балансу Силіцію у вихідній структурі та структурних складових, що утворюються.

З використанням даних табл. 1 рівняння балансу Силіцію в структурних складових криці можна записати у вигляді

$$(0,73 - 0,54)(1 - X) = (0,54 - 0,10) X, \quad (24)$$

де  $X$  — об'ємна частка ділянок аустеніту із вмістом Силіцію 0,10% ваг., ліва частина виразу (24) — баланс Силіцію у фериті (підвищення його концентрації), права частина виразу (24) — баланс Силіцію у ділянках аустеніту; звідси  $X = 0,3 = 30\%$  об.

Аналогічний розрахунок за Манганом дає завищену об'ємну частку таких ділянок, тобто Силіцій у даному випадку є обмежувальним елементом.

З використанням даних табл. 1 ми також можемо знайти максимальну об'ємну частку ділянок залишкового аустеніту (мартенситу) із вмістом Карбону у 1,64% ваг. за формулою балансу, аналогіч-

ною формулі (24):

$$(0,08 - 0,03)(1 - Y) = (1,64 - 0,08)Y, \quad (25)$$

де  $Y$  — об'ємна частка ділянок аустеніту із вмістом Карбону у 1,64% ваг., звідки  $Y = 0,031 = 3,1\%$  об.

Отже, кількість структурних складових, що утворюються з леґованого залишкового аустеніту за зсувним або проміжним механізмом, в криці може сягати 30% об.; з них не більше 3% об. будуть ділянками із вмістом Карбону у 1,64% ваг.

Таким чином, проведена термодинамічна аналіза дала змогу теоретично описати дифузійні потоки леґувальних елементів у низьковуглецевій криці CrMoV1Si, запропонувати механізм формування її структури під час уповільненого безперервного охолодження з урахуванням перерозподілу Карбону, Мангану та Силіцію між структурними складовими криці, а також оцінити розміри та кількість аустенітних і мартенситних ділянок, що утворюються у процесі охолодження.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. На засадах положень нерівноважної термодинаміки проаналізовано перерозподіл леґувальних елементів (C, Mn, Si) у процесі формування структури низьковуглецевої криці CrMoV1Si під час безперервного уповільненого охолодження.
2. Розраховано величини термодинамічної сили для дифузії Карбону, кінетичних коефіцієнтів і потоків термодинамічної системи, які описують кінетику формування структури досліджуваної криці у процесі уповільненого безперервного охолодження.
3. Запропоновано вирази для розрахунку лінійних розмірів аустенітних і мартенситних ділянок, що формуються у результаті протікання потоків Карбону, Мангану та Силіцію під час охолодження криці CrMoV1Si.
4. Розрахунковим шляхом показано, що ділянки мартенситу, який утворюється шляхом бездифузійного перетворення залишкового високовуглецевого леґованого аустеніту, можуть мати середній діаметер до 6 мкм після охолодження досліджуваної криці зі швидкістю у 0,05°C/с, що є близьким до експериментально встановлених значень.
5. Виконана термодинамічна аналіза уможливила теоретично описати процес дифузійного перерозподілу леґувальних елементів і запропонувати механізм формування високовуглецевого леґованого мартенситу під час уповільненого безперервного охолодження низьковуглецевої криці CrMoV1Si з урахуванням комплексного балансу Карбону, Мангану та Силіцію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. V. Parusov, I. M. Chuiko, E. V. Oliinyk, and O. V. Parusov, *Fundamental and Applied Problems of Ferrous Metallurgy*, **38**: 431 (2024).
2. H. Zhao, S. Wang, J. Gao, J. Qi, R. Su, H. Zhang, H. Chen, Z. Tian, and L. Bai, *Metall. Res. Technol.*, **119**, Iss. 5: 510 (2022).
3. B. Asati, N. Shajan, and K. S. Arora, *Materials Today: Proc.* (2023).
4. M. Zuo, Q. Zuo, Z. Ma, F. Liu, X. Liu, and X. Fang, *Eng. Res. Express.*, **5**: 025062 (2023).
5. V. V. Parusov, O. V. Parusov, I. N. Chuyko, and A.B. Sychkov, *Metallurgical and Mining Industry*, **2**, No. 2: 137 (2010).
6. S. Das, S. Talukdar, A. Kumar, and G. Mukhopadhyay, *Eng. Failure Analysis*, **118**: 104884 (2020).
7. H. K. D. H. Bhadeshia and R. W. K. Honeycombe, *Steels, Microstructure and Properties* (Amsterdam: Elsevier: 2006).
8. H. K. D. H. Bhadeshia, L.-E. Svensson, and B. Grefott, *Proc. of the Third Int. Conf. on Welding and Performance of Pipelines* (London, UK: 1986), p. 17-1-17-10.
9. G. Thewlis, *J. Mater. Sci. Technol.*, **20**, No. 2: 143 (2004).
10. D. Loder, S. K. Michelic, A. Mayerhofer, and C. Bernhard, *Metall. Mater. Trans. B*, **48**: 1992 (2017).
11. L. M. Lobanov, V. A. Kostin, O. V. Makhnenko, V. V. Zukov, and E. S. Kostenevich, *Probl. Atom. Sci. Tech.*, **126**, No. 2: 89 (2020).
12. V. Kostin, O. Berdnikova, V. Zukov, and G. Grigorenko, *Springer Proc. Phys.*, **240**: 307 (2020).
13. J. Speer, D. K. Matlock, B. C. De Cooman, and J. G. Schroth, *Acta Mater.*, **51**, Iss. 9: 2611 (2003).
14. M. Sarikaya, G. Thomas, J. W. Steeds, S. J. Barnard, and G. D. W. Smith, *Proc. of an Int. Conf. on Solid to Solid Phase Transformations* (Warrendale, PA: TMS: 1982), p. 1421-1425.
15. A. Hultgren, *ASM Transactions*, **39**: 915 (1947).
16. M. Hillert and J. Agren, *Scr. Mater.*, **50**, Iss. 5: 697 (2004).
17. J. G. Speer, D. K. Matlock, B. C. De Cooman, and J. G. Schroth, *Scr. Mater.*, **52**: 83 (2005).
18. J. A. Lobo and G. H. Geiger, *Metall. Trans. A*, **7**: 1347 (1976).
19. J. A. Lobo and G. H. Geiger, *Metall. Trans. A*, **7**: 1359 (1976).
20. M. Hillert, L. Hoglund, and J. Agren, *Acta Metall. Mater.*, **41**, Iss. 7: 1951 (1993).
21. J. G. Speer, A. M. Streicher, D. K. Matlock, F. Rizzo, and G. Krauss, *Austenite Formation and Decomposition* (Eds. E. B. Damm and M. J. Merwin) (Warrendale, PA: TMS/ISS: 2003), p. 505-522.
22. J. G. Speer, F. Rizzo Assunção, D. K. Matlock, and D. V. Edmonds, *Mater. Res.*, **8**, Iss. 4: 417 (2005).
23. S. V. Bobyr, *Non-Equilibrium Particle Dynamics* (Ed. A. S. Kim) (London: IntechOpen: 2019).
24. S. V. Bobyr, *Proc. of the NASB. Physical-Technical Series*, **66**, No. 1: 28 (2021).
25. X. Gu, G. M. Michal, F. Ernst, H. Kahn, and A.H. Heuer, *Metall. Mater. Trans. A*, **45**: 3790 (2014).
26. S.-J. Lee, D. K. Matlock, and C. J. Van Tyne, *Scr. Mater.*, **64**, Iss. 9: 805 (2011).

27. C. Zhang, Z. Xiong, Z. Li, Y. Cao, D. Yang, and X. Cheng, *Acta Mater.*, **271**: 119902 (2024).
28. Y. Toji, T. Yamashita, K. Nakajima, K. Okuda, H. Matsuda, K. Hasegawa, and K. Seto, *ISIJ Int.*, **51**, Iss. 5: 818 (2011).
29. T. Minote, S. Torizuka, A. Ogawa, and M. Niikura, *Tetsu-to-Hagané*, **81**: 918 (1995).
30. T. Nakagaito, H. Matsuda, Y. Nagataki, and K. Seto, *ISIJ Int.*, **57**, Iss. 2: 380 (2017).
31. B. S. Bokstein, M. I. Mendeleev, and D. J. Srolovitz, *Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: a Short Course* (Oxford University Press: 2005).
32. D. Jou, J. Cases-Vezquez, and G. Lebon, *Rep. Prog. Phys.*, **51**: 1105 (1988).
33. Z.-K. Liu and Y. Wang, *Computational Thermodynamics of Material* (Cambridge: Cambridge University Press: 2016).
34. S. V. Bobyr and P. V. Krot, *MSEIJ*, **6**, No. 1: 14 (2022).
35. T. Barkar, L. Höglund, J. Odqvist, and J. Agren, *Comput. Mater. Sci.*, **143**: 446 (2018).
36. D. Mukherjee, H. Larsson, and J. Odqvist, *Comput. Mater. Sci.*, **184**: 109914 (2020).
37. A. Finel, Y. Le Bouar, B. Dabas, B. Appolaire, Y. Yamada, and T. Mohri, *Phys. Rev. Lett.*, **121**: 025501 (2018).
38. C.-Y. Chou, D. Karlsson, N. H. Pettersson, T. Helander, P. Harlin, M. Sahlberg, U. Jansson, J. Odqvist, and G. Lindwall, *Metall. Mater. Trans. A*, **53**: 3073 (2022).
39. R. L. Abdank-Kozubski, G. E. Murch, and I. V. Belova, *Diffus. Found.*, **29**: 95 (2021).
40. A. N. Gorban, H. P. Sargsyan, and H. A. Wahab, *Math. Model. Nat. Phenom.*, **6**, Iss. 5: 184 (2011).
41. H. K. D. H. Bhadeshia, *Prog. Mater. Sci.*, **29**, Iss. 4: 321 (1985).
42. F. Matsuda, K. Ikeuchi, Y. Fukada, Y. Horii, H. Okada, T. Shiwaku, C. Shiga, and S. Suzuki, *Trans. JWRI*, **24**, No. 1: 1 (1995).
43. L. Lan, C. Qui, D. Zhao, X. Gao, and L. Du, *Mater. Sci.*, **47**: 4732 (2012).
44. G. I. Silman, *Mater. Sci. Prod.*, **3**: 99 (2003).
45. G. I. Silman, *Met. Sci. Heat Treat.*, **44**, No. 1: 28 (2002).
46. L. N. Larikov and V. I. Isaichev, *Structure and Properties of Metals and Alloys. Vol. 5: Diffusion in Metals and Alloys* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
47. S. Bobyr, *MSEIJ*, **8**, Iss. 3: 102 (2024).
48. S. V. Bobyr, *Statistical and Non-Equilibrium Thermodynamic Models of Diffusion in Metals and Alloys. New Diffusion Solutions* (Chisinau: Eliva Press: 2024).