

Моделирование $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в сталях

© А.А. Васильев, Д.Ф. Соколов, Н.Г. Колбасников, С.Ф. Соколов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vasilyev_aa@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2011 г.)

Разработана физически обоснованная математическая модель распада переохлажденного аустенита (γ -фаза) с образованием феррита (α -фаза) и перлита. Модель отличается от существующих в настоящее время аналогов новым подходом к учету влияния комплексного легирования стали на скорость зарождения зерен феррита и подвижность межфазной α/γ -границы. В модели учтено влияние легирования элементами замещения на коэффициент диффузии углерода в объеме аустенита. Получено хорошее количественное согласие результатов моделирования кинетики распада аустенита и расчета размера конечного зерна феррита с экспериментальными данными для набора сталей с широким диапазоном изменения химического состава.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 02.740.11.0822 (шифр 2010-1.1-233-068).
Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“ по теме „Управление структурой и свойствами трубных микролегированных сталей при прокатке толстого листа с использованием методов физического и математического моделирования.“

1. Введение

Распад аустенита (γ -фаза) современных сталей в условиях непрерывного охлаждения, используемых в промышленности, приводит к образованию сложного многообразия микроструктур, в которых кристаллы низкотемпературной α -фазы значительно различаются по морфологии [1]. В важных с практической точки зрения сталях феррито-перлитного класса зерна α -фазы имеют преимущественно полигональную форму (полигональный феррит [1]), а их размер существенным образом определяет механические свойства материала. Полигональный/квазиполигональный феррит является важной структурной составляющей сталей феррито-бейнитного класса, свойства которых также зависят от его объемной доли и размера зерна. В связи с этим ферритное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, рассматриваемое в настоящей работе, представляет практический интерес, и его экспериментальному и теоретическому исследованию уделяется большое внимание. В частности, в последние годы значительные усилия направлены на разработку математических моделей для количественного описания процессов зарождения и роста зерен феррита, а также общей кинетики ферритного превращения в зависимости от химического состава, размера зерна, степени пластической деформации и условий охлаждения аустенита [2–19]. Обзор состояния этой активно развивающейся области теоретического материаловедения представлен, например, в работах [20,21], где отмечается, что простые эмпирические модели постепенно вытесняются сравнительно сложными физически обоснованными моделями в связи с их более высоким предсказательным потенциалом и гибкостью.

Поскольку растворимость углерода в феррите является очень низкой, зарождение и рост его зерен сопровож-

даются „выталкиванием“ углерода в объем окружающего аустенита, где формируется профиль распределения этого элемента с пиком на межфазной границе. На ранних стадиях кинетика роста феррита в основном определяется скоростью перестройки решетки аустенита, протекающей на границе раздела фаз [22]. На более поздних стадиях, когда концентрация углерода в аустените на границе раздела приближается к равновесной, кинетика роста начинает контролироваться скоростью его диффузионного отвода в объем остаточного аустенита. В связи с этим для адекватного количественного описания роста зерен феррита в последние годы развиваются модели „смешанной кинетики“ (mixed-mode models), учитывающие указанные особенности ферритного превращения [9,11,13,15–18]. Следует отметить, что впервые модель такого типа была предложена и использована для количественного анализа скорости роста феррита в легированном аустените в работах Любова [22].

Из изложенного ясно, что одним из важных кинетических параметров отмеченных моделей роста феррита является коэффициент объемной диффузии углерода в аустените, определяющий скорость его отвода от межфазной границы. В настоящее время практически во всех моделях этот коэффициент рассчитывается с помощью формулы, полученной в работе [23]. Данная формула учитывает ускорение диффузии углерода с ростом его концентрации, но полностью игнорирует достоверно установленное значительное влияние легирования аустенита элементами замещения на диффузионную подвижность углерода [24,25], которое недавно получило количественное описание в работах [26,27].

Другим важным кинетическим параметром является подвижность межфазной α/γ -границы, которая экспоненциально зависит от энергии активации диффузионно-

контролируемой перестройки решетки. Физика перестройки решетки, развивающейся как при росте, так и при зарождении зерен феррита, позволяет считать, что энергия активации этого процесса близка к энергии активации зернограничной самодиффузии, которая пропорциональна энергии активации самодиффузии (ЭАСД) в аустените. Обзор данных экспериментальных исследований ЭАСД в аустените для сталей различного химического состава (см., например, [28]) показывает, что эта энергия существенным образом зависит от легирования. В то же время в большинстве разработанных в настоящее время моделей ферритного превращения энергия активации перестройки решетки полагается не зависящей от химического состава, ее значение принимается равным 140 кДж/моль (точнее, используемые величины данной энергии варьируются в интервале 135–150 кДж/моль [29]). Принимая во внимание экспоненциальную зависимость скоростей зарождения зерен феррита и движения межфазной α/γ -границы от энергий активации этих процессов, можно заключить, что учет их зависимости от химического состава стали является весьма важным.

В настоящей работе изложена новая физически обоснованная модель количественного описания кинетики распада аустенита современных сталей с образованием феррита и перлита, позволяющая также предсказать размеры зерна феррита. Предлагаемая модель отличается тем, что в ней учитывается влияние комплексного легирования стали не только на термодинамические, но и на такие ключевые кинетические параметры ферритного превращения, как подвижность межфазной α/γ -границы и коэффициент диффузии углерода в аустените.

2. Описание модели ферритного превращения

Создание математической модели ферритного превращения требует прежде всего выбора уравнений для описания скоростей зарождения и последующего роста зерен феррита. Рассмотрим уравнения, использованные в обсуждаемой модели.

2.1. Зарождение. В соответствии с данными эксперимента считалось, что в отсутствие пластической деформации зарождение феррита (полигонального феррита) происходит только по границам зерен аустенита [1]. При этом принимались во внимание две моды процесса, первая из которых соответствует зарождению в вершинах [30], а вторая — на ребрах и гранях зерен аустенита, не рассматриваемых отдельно как специфические места зарождения [19].

При определении объемной плотности потенциальных мест зарождения для первой моды полагалось, что на одно зерно аустенита в среднем приходится пять вершин [7]. В этом случае для плотности рассматриваемых мест $N_1^0(t)$ с учетом их выбывания со временем можно

записать

$$N_1^0(t) = \frac{10}{d_\gamma^3} - \Delta N_1(t), \quad (1)$$

где d_γ — средний размер (диаметр) зерна аустенита, $\Delta N_1(t)$ — число зерен феррита, зародившихся в вершинах к моменту времени t .

Считалось, что вторая мода зарождения преимущественно имеет место на ребрах [19]. С учетом зарастания ферритом границ зерен аустенита по мере развития процесса его превращения объемная плотность дополнительных мест зарождения рассчитывалась по формуле

$$N_2^0(t) = \frac{1}{d_\gamma^2 a_\gamma} (1 - S_\alpha(t)), \quad (2)$$

где a_γ — параметр решетки аустенита, $S_\alpha(t)$ — доля площади границ зерен аустенита, занятой ферритом к моменту времени t .

Полагая, что зарождение феррита контролируется термоактивированной перестройкой решетки аустенита [22], для вычисления скорости k -й моды процесса ($k = 1, 2$) в соответствии с классической теорией [31] мы использовали уравнение

$$J_k(t, T, Y_{AE}) = C_k N_k^0(t) \exp\left(-\frac{Q_N(Y_{AE})}{RT}\right) \times \exp\left(-\frac{\sigma_k^3}{RT \Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}^2(T; Y_{AE})}\right), \quad (3)$$

где $Q_N(Y_{AE})$ — энергия активации перестройки решетки, зависящая от химического состава твердого раствора аустенита, $Y_{AE} = \{y_C, y_{Mn}, y_{Si}, y_{Cr}, y_{Ni}, y_{Mo}, y_{Nb}, y_{Ti}, y_V\}$ — совокупность средних концентраций y_X легирующих элементов в твердом растворе, σ_k — эффективная поверхностная энергия зародыша, $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}(T, Y_{AE})$ — термодинамическая движущая сила $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения; R и T имеют обычные значения. Отметим, что используемые здесь концентрации y_X представляют собой доли узлов подрешеток замещения и внедрения, занятых соответственно атомами легирующих элементов замещения (ЛЭЗ) и углерода (y_X связаны с соответствующими молярными долями x_X следующим образом: $y_X = x_X/(1 - x_C)$).

Энергия активации диффузионной перестройки решетки полагалась равной энергии активации зернограничной самодиффузии, для ее вычисления использовалось соотношение $Q_N(Y_{AE}) = 0.5 Q_{SD}(Y_{AE})$, где $Q_{SD}(Y_{AE})$ — ЭАСД в аустените, рассчитываемая в зависимости от химического состава его твердого раствора на основе ранее полученной формулы [28]

$$Q_{SD}(Y_{AE}) = 311691 - 278242(1 - \exp(-0.394y_C)) + 88752y_{Mn}^{0.31} + 22801y_{Si} + 84864y_{Mo}^{0.65} - 38575y_{Ni}^{0.3} - 7298y_V + 132594y_{Nb}^{0.263} + 82128y_{Ti}^{0.401} \text{ [J/mol]}. \quad (4)$$

2.2. Рост. Скорость роста феррита рассчитывалась в рамках модели „смешанной кинетики“, в которой учитывается, что процесс роста контролируется как подвижностью межфазной α/γ -границы, так и скоростью отвода углерода от этой границы в объем аустенитного зерна [22]. При таком рассмотрении скорость роста определяется наиболее медленным из двух одновременно протекающих процессов (перестройка решетки и диффузионный отвод углерода от движущейся границы).

Скорость перемещения α/γ -границы (скорость роста феррита) $V_{\alpha/\gamma}^L(T, Y_{AE}^*)$, контролируемую перестройкой решетки, рассчитывали, используя уравнения [31]

$$V_{\alpha/\gamma}^L(T, Y_{AE}^*) = -M_{\alpha/\gamma}(T, Y_{AE}^*)\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}(T, Y_{AE}),$$

$$M_{\alpha/\gamma}(T, Y_{AE}^*) = M_{\alpha/\gamma}^0 \exp\left(-\frac{Q_G(Y_{AE}^*)}{RT}\right), \quad (5)$$

где $M_{\alpha/\gamma}(T, Y_{AE}^*)$ — подвижность межфазной α/γ -границы, $Q_G(Y_{AE}^*)$ — эффективная энергия активации перестройки решетки, контролирующей перемещение границы, $M_{\alpha/\gamma}^0$ — эмпирический параметр модели.

Y_{AE}^* отличается от Y_{AE} значением концентрации углерода, которая в первом случае равна y_C^* (эффективное значение концентрации углерода в движущейся α/γ -границе), а во втором — y_C (среднее значение концентрации углерода в аустените). Расчет энергии активации $Q_G(Y_{AE}^*)$ проводился по формуле $Q_G(Y_{AE}^*) = 0.5Q_{SD}(Y_{AE}^*)$, при этом значение y_C^* полагалось равным среднему между $y_{C\alpha}$ и $y_{C\gamma}^{int}$, где $y_{C\alpha}$ — равновесная (параравновесная)¹ концентрация углерода в феррите; $y_{C\gamma}^{int}$ — интерфейсная концентрация углерода со стороны аустенита (рис. 1).

Для упрощения процедуры самосогласованного расчета эффективной величины интерфейсной концентрации x_C^{int} движущую силу превращения $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}(T, Y_{AE})$ в (5) на основании результатов работ [22,32] представляли в виде

$$G_{\gamma \rightarrow \alpha}(T, Y_{AE}) \approx \alpha_G(x_{C\gamma} - x_{C\gamma}^{int}), \quad (6)$$

где $x_{C\gamma}$ — равновесная концентрация углерода в аустените (молярная доля), $\alpha_G > 0$ — числовой параметр.

При вычислении скорости роста феррита, контролируемой диффузионным отводом углерода от движущейся межфазной границы, использовалось уравнение для

¹ В настоящей работе все равновесные концентрации углерода в рассматриваемых фазах рассчитывались в приближении параравновесия, которое предполагает равенство атомных концентраций ЛЭЗ в этих фазах. Использование данного приближения при моделировании процессов распада аустенита при его непрерывном охлаждении обусловлено тем, что в силу низкой диффузионной подвижности атомов ЛЭЗ их перераспределением между аустенитом и фазами-продуктами распада (при практически важных скоростях охлаждения) можно пренебрегать.

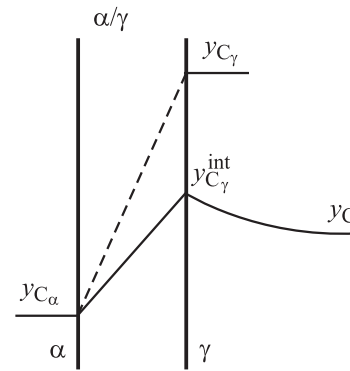


Рис. 1. Схема профиля концентрации углерода, формирующегося в процессе роста зерен феррита.

скорости роста зерна сферической формы [22]:

$$V_{\alpha/\gamma}^C(T, Y_{AE}) = \frac{\bar{D}_C(T, Y_{AE})}{R_\alpha} \frac{(x_{C\gamma}^{int} - x_C)}{(x_{C\gamma}^{int} - x_{C\alpha})}, \quad (7)$$

где $\bar{D}_C(T, Y_{AE})$ — коэффициент объемной диффузии углерода в аустените, усредненный по профилю его концентрации в этой фазе (усреднение проводится на интервале $[x_C; x_{C\gamma}^{int}]$, рис. 1), R_α — радиус зерна феррита. Расчеты коэффициента диффузии углерода в аустените проводили с учетом влияния легирования C, Mn, Si, Al, Cr, Mo, Ni, используя формулы, полученные в работе [26].

Эффективное значение интерфейсной концентрации x_C^{int} , которая в зависимости от реализуемого режима роста феррита может изменяться в интервале $[x_C, x_{C\gamma}]$, определяли путем численного решения трансцендентного уравнения

$$\frac{\bar{D}_C(T, Y_{AE})}{R_\alpha} \frac{(x_{C\gamma}^{int} - x_C)}{(x_{C\gamma}^{int} - x_{C\alpha})} = -M_{\alpha/\gamma}^*(T, Y_{AE}^*)(x_{C\gamma} - x_{C\gamma}^{int}), \quad (8)$$

где $M_{\alpha/\gamma}^*(T, Y_{AE}^*)$ отличается от $M_{\alpha/\gamma}(T, Y_{AE}^*)$ постоянным множителем: $M_{\alpha/\gamma}^{0*} = \alpha_G M_{\alpha/\gamma}^0$.

Используя найденное значение интерфейсной концентрации, скорость роста зерен феррита вычисляли по формуле

$$V_\alpha = \frac{\bar{D}_C(T, Y_{AE})}{R_\alpha} \frac{(x_{C\gamma}^{int} - x_C)}{(x_{C\gamma}^{int} - x_{C\alpha})}. \quad (9)$$

2.3. Расчет приращения объемной доли феррита. При расчете приращений объемов зерен феррита анизотропия их роста, имеющая место на ранней стадии процесса [1,33,34], явным образом не учитывалась. Приращения объемов зерен, зародившихся по первой (dv_1) и второй (dv_2) модам, за время dt

рассчитывались как

$$\begin{aligned} dv_1 &= \alpha_{v1} dv_\alpha, & dv_2 &= \alpha_{v2} dv_\alpha, \\ dv_\alpha &= 4\pi R_\alpha^2 dR_\alpha = 4\pi R_\alpha^2 V_\alpha dt, \end{aligned} \quad (10)$$

где dv_α — приращение объема зерна сферической формы, а α_{v1} и α_{v2} — корректирующие факторы формы, которые являются подгоночными параметрами модели. Принимая во внимание вклад „жестких“ столкновений растущих зерен феррита, для приращения его объемной доли запишем

$$\begin{aligned} dX_\alpha(t) &= (1 - X_\alpha(t)) \int_0^t (J_1(\tau) dv_1(t - \tau) \\ &+ J_2(\tau) dv_2(t - \tau)) d\tau = 4\pi(1 - X_\alpha(t)) \\ &\times \int_0^t R_\alpha^2(t - \tau) V_\alpha(t - \tau) (\alpha_{v1} J_1(\tau) + \alpha_{v2} J_2(\tau)) d\tau, \end{aligned} \quad (11)$$

где $R_\alpha(t - \tau)$, $V_\alpha(t - \tau)$ и $dv_{1,2}(t - \tau)$ — соответственно радиус, скорость роста и приращения объемов зерен феррита, зародившихся в момент времени τ .

В рассматриваемой модели зарождение феррита заканчивается к моменту времени t_N , когда он покрывает всю площадь границ зерен аустенита: $S_\alpha(t_N) = 1$. Корректное моделирование изменения параметра $S_\alpha(t)$ по мере развития процесса требует учета анизотропии роста феррита вдоль границ зерен аустенита. Будем считать, что для зерен, зародившихся по разным модам, отмеченная анизотропия различается. Соответственно скорости их роста вдоль границ аустенитных зерен будем рассчитывать как $\alpha_{a1,2} V_\alpha$, где $\alpha_{a1,2} > 1$ — факторы анизотропии (эмпирические параметры модели).

С учетом „жестких“ столкновений зерен феррита, растущих вдоль границ зерен аустенита, по аналогии с (11) для приращения $dS_\alpha(t)$ запишем

$$\begin{aligned} dS_\alpha(t) &= (1 - S_\alpha(t)) \frac{d\gamma}{2\pi} 2\pi \int_0^t R_\alpha(t - \tau) V_\alpha(t - \tau) \\ &\times (\alpha_{a1}^2 J_1(\tau) + \alpha_{a2}^2 J_2(\tau)) d\tau = d_\gamma (1 - S_\alpha(t)) \\ &\times \int_0^t R_\alpha(t - \tau) V_\alpha(t - \tau) (\alpha_{a1}^2 J_1(\tau) + \alpha_{a2}^2 J_2(\tau)) d\tau. \end{aligned} \quad (12)$$

Размер зерна аустенита в (12) появляется в результате деления площади, занятой ферритом, на полную площадь границ зерен аустенита в единице его объема, которую можно оценить как $2\pi/d_\gamma$.

2.4. Дополнительные уравнения и формулы. Расчеты термодинамической движущей силы $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения проводились с помощью форму-

лы [35]

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}(T, Y_{AE}) = \frac{G_\alpha(T, Y_{AE}^{**}) - \left(\sum_X y_X \mu_X^\gamma(T, Y_{AE}) + 3y_C \mu_C^\gamma(T, Y_{AE}) \right)}{\Omega_\alpha^m}, \quad (13)$$

где $G_\alpha(T, Y_{AE}^{**})$ [J/mol] — молярная энергия Гиббса феррита, вычисляемая при равновесной концентрации углерода ($y_C = y_{C_\alpha}$), $\mu_X^\gamma(T, Y_{AE})$ и $\mu_C^\gamma(T, Y_{AE})$ — соответственно химические потенциалы углерода и элемента X ($X = \text{Fe, Mn, Si, Cr, Ni, Mo}$) в аустените, рассчитываемые в зависимости от его химического состава и температуры; Ω_α^m — молярный объем феррита. При вычислении энергии Гиббса и химических потенциалов в (13) использовались формулы и значения соответствующих параметров, представленные в работах [35,36].

Приведенные выше уравнения показывают, что расчет всех термодинамических и кинетических параметров, определяющих скорости зарождения и роста феррита, требует знания средней концентрации углерода в аустените, а также его равновесной концентрации в феррите. Концентрация углерода в остаточном аустените монотонно увеличивается по мере развития превращения за счет его выгалькивания из растущей ферритной фазы. При этом для элементарного приращения концентрации dC_C в аустените можно записать

$$dC_C = (C_C - C_{C_\alpha}) \frac{dX_\alpha}{1 - X_\alpha}, \quad (14)$$

где dX_α — приращение объемной доли феррита, C_C — текущая концентрация углерода в аустените, C_{C_α} — равновесная концентрация углерода в феррите (данные концентрации представляют собой число атомов углерода в единице объема соответствующей фазы). Уравнение (14) позволяет следить за ростом C_C на протяжении всего превращения.

Равновесные концентрации углерода в феррите и аустените в зависимости от температуры вычисляли, используя эмпирические формулы, полученные авторами ранее [37] на основании обработки данных расчетов, выполненных с помощью программы Thermo-Calc [38]. Данные формулы позволяют проводить вычисления обобщаемых концентраций с учетом содержания таких практически важных легирующих элементов, как C, Mn, Si, Cr, Mo, Ni, варьировемого в широких пределах.

Одним из наиболее важных параметров микроструктуры многих современных сталей является размер зерна феррита, который в значительной степени определяет их механические свойства. Для вычисления этого размера d_α использовалась формула [6]

$$d_\alpha = \left(\frac{2X_\alpha}{3N_\alpha} \right)^{1/3}, \quad (15)$$

где X_α — объемная доля феррита в конечной структуре, а $N_\alpha = N_1(t_N) + N_2(t_N)$ — число зерен в единице объема материала (данный размер равен средней длине отрезка между точками пересечения границ зерен произвольной прямой).

Таблица 1. Химический состав сталей (wt.%), экспериментальные данные для которых использованы при калибровке модели (курсивом выделены расчетные значения концентраций C, Nb и Ti в твердом растворе аустенита, полученные с учетом неполного растворения соответствующих карбонитридов при температурах аустенизации сталей, расчеты выполнены с помощью программы Thermo-Calc)

Сталь	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	$d_\gamma, \mu\text{m}$	Литературная ссылка
S1	0.002 <i>0.0003</i>	0.11	0.1	—	—	—	0.01 <i>0.01</i>	0.06 <i>0.038</i>	40	[29]
S2	0.038	0.3	—	—	—	—	—	—	38	[7]
S3	0.07 <i>0.068</i>	0.76	0.01	—	—	—	0.023 <i>0</i>	0.013 <i>0</i>	18	[7]
S4	0.084	0.58	0.02	0.03	—	—	—	—	100	[12]
S5	0.08	1.19	0.11	0.81	—	0.02	—	—	25	Наст. раб.
S6	0.08 <i>0.064</i>	1.47	0.2	—	0.19	—	0.04 <i>0</i>	0.01 <i>0</i>	21	То же
S7	0.18	0.42	0.24	0.15	—	—	—	—	18	>> >>
S8	0.18	0.72	0.2	0.19	—	—	—	—	20	>> >>
S9	0.22	0.46	0.26	0.98	0.04	0.18	—	—	25	>> >>
S10	0.4	0.68	1.58	0.08	—	0.07	—	—	74	>> >>
S11	0.45	0.49	—	—	—	—	—	—	20	[14]

3. Описание модели перлитного превращения

Калибровка разработанной модели ферритного превращения, т.е. определение оптимальных значений ее эмпирических параметров, проводилась на базе набора экспериментальных кинетических кривых распада аустенита при его непрерывном охлаждении, а также данных по размерам зерна феррита для ряда сталей с различным содержанием углерода. Для большинства использованных сталей, химические составы которых представлены в табл. 1, конечная микроструктура, формирующаяся при режимах охлаждения, обеспечивающих образование полигонального феррита, дополнительно содержит значительное количество перлита. В связи с этим разрабатываемая модель ферритного превращения была дополнена моделью перлитного превращения. Это позволило создать модель, предсказания которой как для общей кинетики распада аустенита, так и для размера зерна феррита можно было непосредственно сравнивать с данными эксперимента. Кратко опишем модель перлитного превращения, в основу которой положена соответствующая модель, предложенная в работе [12].

В модели полагается, что в низко- и среднеуглеродистых сталях формирование перлита начинается на поздних стадиях распада, когда остаточный аустенит в достаточной степени обогащается углеродом. Считается, что его зарождение происходит в областях аустенита, прилегающих к α/γ -границам, которые характеризуются максимальной концентрацией углерода. При этом процесс зарождения идет быстро. Это позволяет пренебрегать временем его развития и считать, что с момента, когда зарождение перлита становится энергетически выгодным, на α/γ -границах образуется его непрерывный

слой, который в дальнейшем растет по направлению к центру аустенитных зерен.

В настоящей работе расчет скорости роста слоя перлита (продольный рост перлитной колонии) (рис. 2, a) проводился на основе нового подхода, аналогичного описанному выше подходу к расчету эффективной

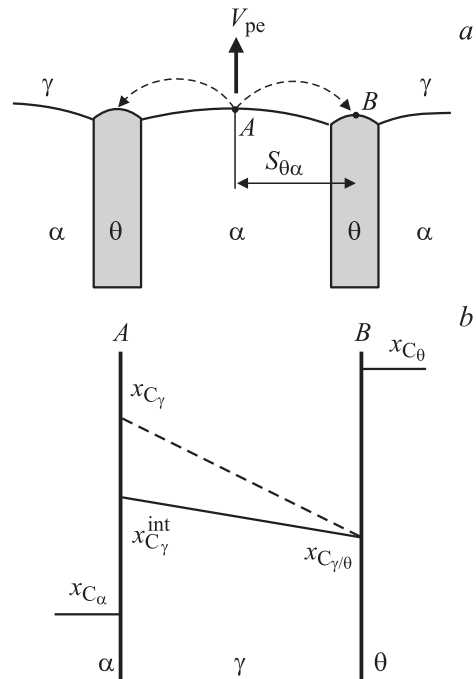


Рис. 2. Схема механизма роста перлита (a) и возникающего при этом пространственного распределения концентрации углерода (b). Стрелками показаны направления диффузионных потоков углерода.

скорости роста феррита (модель „смешанной кинетики“). При этом при вычислении скорости роста перлита $V_{\text{ре}}^C(T, Y_{\text{АЕ}})$, контролируемой диффузией углерода, использовали уравнение Хиллберта [39]

$$V_{\text{ре}}^C(T, Y_{\text{АЕ}}) = \frac{6.35 \bar{D}_{C(T, Y_{\text{АЕ}})} x_{C_{\gamma}}^{\text{int}} - x_{C_{\gamma/\theta}}}{S_{\theta\alpha} x_{C_{\theta}} - x_{C_{\alpha}}},$$

$$S_{\theta\alpha} = -\frac{4\sigma_{\alpha/\theta}}{\Delta G_{\gamma \rightarrow \theta}(T, Y_{\text{АЕ}})}, \quad (16)$$

где $x_{C_{\gamma/\theta}}$ и $x_{C_{\theta}}$ соответственно паравывесные концентрации углерода на границе раздела аустенит–цементит (γ/θ -граница) и в цементите (рис. 2, *b*); $\bar{D}_{C(T, Y_{\text{АЕ}})}$ — эффективное значение коэффициента диффузии углерода в аустените, полученное его усреднением в интервале концентраций $[x_{C_{\gamma/\theta}}; x_{C_{\gamma}}^{\text{int}}]$, $S_{\theta\alpha}$ — полуширина межламеллярного расстояния в перлите (рис. 2, *a*), $\sigma_{\alpha/\theta}$ — удельная энергия α/θ -границы (подгоночный параметр модели). Расчет скорости роста перлита $V_{\text{ре}}^L(T, Y_{\text{АЕ}}^*)$, контролируемой сопутствующей перестройкой решетки в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, проводился по формуле, аналогичной (5). Эффективное значение интерфейсной концентрации $x_{C_{\gamma}}^{\text{int}}$ находили, решая уравнение $V_{\text{ре}}^C(T, Y_{\text{АЕ}}) = V_{\text{ре}}^L(T, Y_{\text{АЕ}}^*)$. После этого с использованием полученного значения $x_{C_{\gamma}}^{\text{int}}$ и уравнения (16) рассчитывалась скорость $V_{\text{ре}}$.

Расчет термодинамической движущей силы $\gamma \rightarrow \theta$ -превращения выполнялся с использованием формулы [35]

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \theta}(T, Y_{\text{АЕ}}) = \frac{G_{\theta}(T, Y_{\text{АЕ}}) - \left(3 \sum_X y_X \mu_X^{\gamma}(T, Y_{\text{АЕ}}) + y_C \mu_C^{\gamma}(T, Y_{\text{АЕ}}) \right)}{\Omega_{\theta}^m}, \quad (17)$$

где $G_{\gamma \rightarrow \theta}(T, Y_{\text{АЕ}})$ [J/mol] — молярная энергия Гиббса цементита (θ -фаза); Ω_{θ}^m — молярный объем цементита.

Приращение объемной доли перлита $dX_{\text{ре}}$ за время dt рассчитывалось по формуле [12]

$$dX_{\text{ре}} = \alpha_{\text{ре}}(1 - X)d_{\gamma}^{-1}V_{\text{ре}}dt, \quad (18)$$

где $X = X_{\alpha} + X_{\text{ре}}$ — объемная доля распавшегося аустенита, $\alpha_{\text{ре}}$ — подгоночный параметр модели.

Паравывесные концентрации углерода в аустените на межфазных границах α/γ ($x_{C_{\alpha/\gamma}}$) и γ/θ ($x_{C_{\gamma/\theta}}$) вычисляли, используя эмпирические формулы, полученные ранее [37].

4. Калибровка модели, результаты и их обсуждение

Алгоритм численного интегрирования представленных выше дифференциальных уравнений, описывающих кинетику распада аустенита для произвольного режима его охлаждения (или при изотермической выдержке), был реализован с помощью разработанной компьютерной программы AusTran (Austenite Transformation).

Не останавливаясь подробно на возможностях данной программы, отметим только, что она, обладая высоким быстродействием, позволяет достаточно быстро выполнять большие объемы вычислений, которые необходимо проводить при поиске набора оптимальных значений эмпирических параметров рассматриваемой модели.

К числу таких параметров модели, значения которых должны быть определены при ее калибровке путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными, относятся следующие: $C_k, \sigma_k, M_{\alpha/\gamma}^{0*}, \alpha_{ak}, \alpha_{vk}$, $k = 1, 2$ (параметры ферритной модели); $\sigma_{\alpha/\theta}, \alpha_{\text{ре}}$ (параметры перлитной модели). Таким образом, модель содержит значительное число эмпирических (подгоночных) параметров, определение которых требует как разработки специальных методов и критериев решения соответствующих задач оптимизации, так и наличия максимально широкой базы надежных экспериментальных данных по кинетике распада аустенита и размерам зерна феррита сталей различного химического состава.

Для калибровки модели использовалась база экспериментальных данных по кинетике распада и размерам зерна феррита для десяти сталей (S2–S11), химические составы которых приведены в табл. 1. Данные для сталей S2–S4 и S11 взяты из литературы, а для остальных сталей получены в результате проведения собственных экспериментальных исследований. Расчеты фазового состава сталей при температурах их аустенитизации (предварительная выдержка, предшествующая началу охлаждения) с помощью программы Thermo-Calc [38] показали, что в случае сталей, микролегированных Nb и Ti, карбонитриды этих элементов растворяются не полностью. В связи с этим концентрации C, Nb и Ti в твердом растворе аустенита сталей S1, S3 и S6, использованные при моделировании его распада, были соответствующим образом скорректированы (табл. 1). Содержание основных легирующих элементов в сталях S2–S11, данные для которых использованы при калибровке модели, меняется в следующих диапазонах, представляющих практический интерес (wt.%): C — (0.038–0.45), Mn — (0.3–1.47), Si — (0.01–1.58), Cr — (0.03–0.98), Mo — (0.04–0.19), Ni — (0.02–0.18). Размер зерна аустенита изменяется от 20 до 100 μm .

Собственные исследования кинетики распада аустенита в зависимости от размера его зерна и скорости охлаждения выполнены с использованием экспериментального комплекса Gleeble 3800. Для всех сталей были проведены эксперименты по определению размера зерна аустенита. Они состояли в контролируемом нагреве и выдержке образцов при используемой температуре аустенитизации, после чего осуществлялось их непрерывное охлаждение со скоростью, обеспечивающей формирование микроструктуры реечного бейнита, травление которой позволяет отчетливо выявить положения границ зерен аустенита и определить их средний размер. Кинетика распада аустенита исследована при его непрерывном охлаждении со скоростями 1, 3, 5, 10, 20, 30 и 50° C/s. Для всех полученных

Таблица 2. Значения некоторых эмпирических параметров модели, определенные в результате ее калибровки

$\sigma_1, \text{J/m}^2$	$\sigma_2, \text{J/m}^2$	$M_{\alpha/\gamma}^{0*}, \text{m/s}$	α_{a1}	α_{a2}	α_{v1}	α_{v2}
0.016	0.028	1.5	2.1	6.2	1.2	14.3

микроструктур было выполнено металлографическое исследование с использованием системы анализа изображений Thixomet, в результате которого определены объемные доли фаз-продуктов распада и размер зерна феррита (для феррито-перлитных микроструктур). Для калибровки модели были использованы данные только для тех скоростей охлаждения, которые обеспечивали образование феррито-перлитных микроструктур.

Значения некоторых эмпирических параметров модели, найденные в результате ее калибровки, приведены в табл. 2. Полученные низкие значения эффективных поверхностных энергий зародышей феррита (σ_1, σ_2) свидетельствуют об их значительной когерентности с аустенитом [1,34]. При этом степень когерентности зародышей первого типа, образующихся при меньших степенях переохлаждения, существенно выше, чем для зародышей второго типа (табл. 2). Кроме того, в соответствии с полученными результатами зерна феррита второго типа характеризуются более высокой анизотропией роста на стадии зарождения ($\alpha_{a2}/\alpha_{a1} \approx 3$). Неожиданно большим оказалось различие значений параметров α_{v1} и α_{v2} , используемых в модели в качестве корректирующих факторов формы для зерен, зародившихся по первой и второй модам процесса. Если для зерен первого типа этот фактор близок к единице, то для зерен второго типа соответствующий „корректирующий“ фактор оказался значительно бóльшим ($\alpha_{v2}/\alpha_{v1} \approx 12$) (табл. 2). Это, видимо, означает, что для зерен второго типа на стадии развитого превращения начинает действовать некоторый механизм, приводящий к ускорению роста их объема. Подробное обсуждение физических причин такого ускорения выходит за рамки настоящей работы. Отмеченная особенность может быть, например, связана с тем, что на зернах полигонального феррита, зародившихся в условиях высоких переохлаждений, могут образовываться боковые пластины видманштеттова феррита, характеризующиеся значительно более высокими скоростями роста. Наличие этого типа феррита в преимущественно полигональных структурах низкоуглеродистых сталей наблюдается экспериментально [40]. В то же время в рассматриваемой модели возможность образования видманштеттова феррита не учитывается.

Результаты моделирующих расчетов кинетики распада аустенита для некоторых из рассмотренных сталей в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 3. Как видно из этого рисунка, разработанная модель позволяет достичь хорошего количественного согласия с экспериментом. При этом модель удовлетворительно воспроизводит как температуры начала феррит-

ного превращения, так и общую кинетику обсуждаемого распада для сталей с широко варьируемым содержанием углерода и других легирующих элементов. В частности, это имеет место для сталей как с низким содержанием углерода (рис. 3, *a*), так и с высоким его содержанием (рис. 3, *e*). Отметим, что данные для стали S1 и стали 0.001C, 1.9Mn (рис. 3, *a*) не были использованы при калибровке модели. В то же время кинетика распада аустенита для этих сталей предсказывается с хорошей точностью. В связи с очень низким содержанием углерода эти расчеты были выполнены с использованием варианта модели с полностью „решеточной“ кинетикой роста феррита, скорость которого вычислялась по формулам (5) (рис. 3, *a*).

Модель адекватно реагирует на изменение концентрации марганца в практически важном диапазоне (вплоть до $\sim 2 \text{ wt.}\%$) (см., например, рис. 3, *a*). Полученные результаты также свидетельствуют о корректном учете влияния легирования кремнием, молибденом и хромом.

Количественное согласие с экспериментом предсказаний модели по общей кинетике распада аустенита для сталей с высоким содержанием углерода (рис. 3, *e*), в которых образуется значительное количество перлита, свидетельствует о работоспособности предложенного подхода к описанию перлитного превращения.

Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что модель дополнительно обеспечивает хорошую точность предсказания размера зерна феррита. При этом она дает адекватные результаты для сталей с существенно различным химическим составом как в случае малого ($\sim 20 \mu\text{m}$), так и в случае большого ($\sim 100 \mu\text{m}$) размера зерна аустенита.

Реализованный в обсуждаемой модели численный алгоритм самосогласованного определения эффективного значения концентрации углерода на границе растущих зерен феррита ($x_{C_\gamma}^{\text{int}}/y_{C_\gamma}^{\text{int}}$) является устойчивым. Данный алгоритм обеспечивает плавный переход от кинетики роста зерен феррита, определяемой скоростью перестройки решетки (ранние стадии), к кинетике, контролируемой скоростью диффузионного отвода углерода в объем остаточного аустенита (поздние стадии) (рис. 5). Для сталей с низким содержанием ЛЭЗ, значительно повышающих энергию активации диффузионной перестройки решетки, например Mn, Mo, Nb (см. (4)), переход к „углеродной“ кинетике происходит на сравнительно ранних стадиях роста зерен феррита. Пример этого представлен на рис. 5, *a* (сталь 0.1C, 0.5Mn). Повышение содержания марганца до 1.5 wt.% значительно расширяет стадию роста, контролируемую скоростью перестройки решетки (рис. 5, *b*). В случае дополнительного микролегирования стали ниобием в количестве 0.05 wt.% (предполагается, что весь ниобий находится в твердом растворе) стадия, контролируемая перестройкой решетки, становится еще более продолжительной (рис. 5, *c*).

Для современных сталей, микролегированных Nb, Ti, V, важно предсказывать эффекты, оказываемые этими

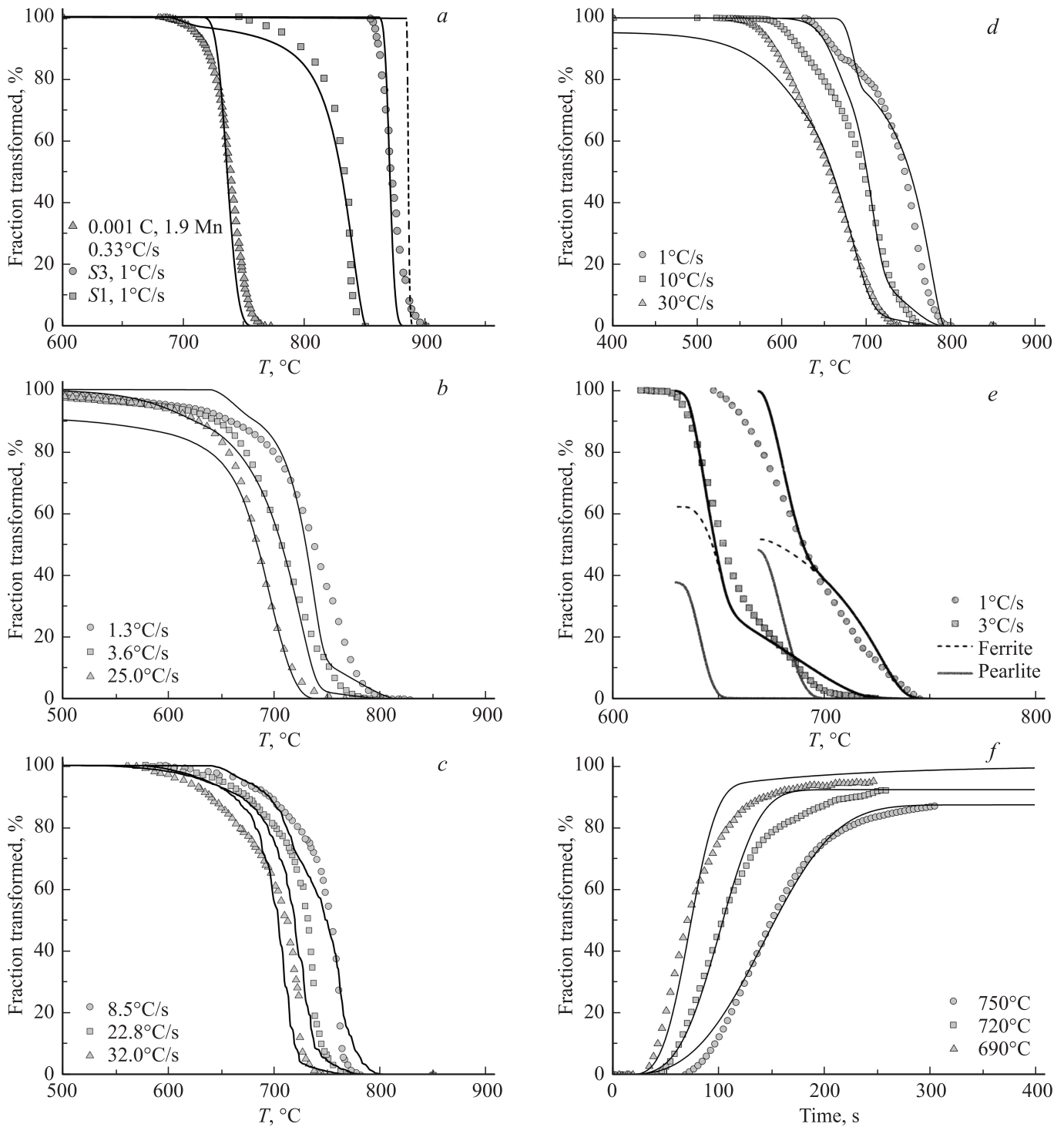


Рис. 3. Результаты расчета кинетики распада аустенита с использованием разработанной модели (линии) в сравнении с экспериментальными данными (точки). Штриховой линией на части *a* показана кинетическая кривая для стали S1, полученная без учета влияния Nb и Ti на зарождение и рост феррита. *a* — размеры зерна аустенита для сталей 0.001C, 1.9Mn, S3 и S1 равны 80, 40 и 38 μm соответственно; *b* — S4 ($d_\gamma = 100 \mu\text{m}$), *c* — S3 ($d_\gamma = 18 \mu\text{m}$), *d* — S8 ($d_\gamma = 20 \mu\text{m}$), *e* — S10 ($d_\gamma = 74 \mu\text{m}$), *f* — S6 ($d_\gamma = 21 \mu\text{m}$).

элементами, когда они находятся в твердом растворе аустенита. В сталях, экспериментальные данные для которых использованы на настоящем этапе разработки модели, твердый раствор аустенита не содержал отме-

ченных элементов. В связи с этим представляется интересным, что предсказание кинетики распада стали S1 (согласно оценкам, твердый раствор аустенита в этом случае содержит 0.01Nb и 0.038Ti, табл.1), сделанное

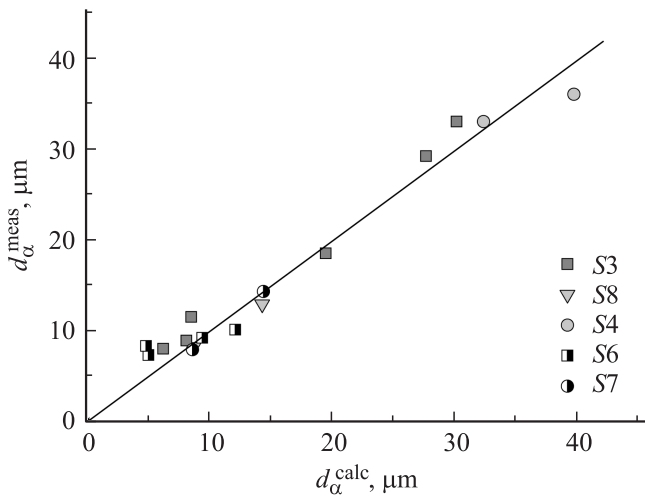


Рис. 4. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений размера зерна феррита для исследованных сталей (использован диаметр зерна, имеющего эквивалентный средний объем). $\delta = 13.2\%$ — среднее значение абсолютной величины относительной погрешности.

с учетом совместного замедляющего влияния Nb и Ti, лучше согласуется с экспериментом (рис. 3, *a*). Дополнительная проверка эффективности предложенного подхода к учету влияния ЛЭЗ в случае Nb, Ti, V (особенно Nb) является весьма важной и будет осуществлена в дальнейшем.

Разработанная модель позволяет предсказывать кинетику ферритного превращения не только в условиях непрерывного охлаждения аустенита (рис. 3, *a–e*), но и в условиях его изотермической выдержки (рис. 3, *f*). Последнее выгодно отличает данную модель от ее аналога, предложенного в работе [12].

5. Заключение

В результате проведенной работы создана физически обоснованная модель распада аустенита с образованием феррита и перлита. Модель отличается от существующих в настоящее время аналогов новым подходом к учету влияния комплексного легирования стали на скорость зарождения зерен феррита и подвижность межфазной $\alpha - \gamma$ -границы. Кроме того, в модели учтено влияние легирования элементами замещения на коэффициент диффузии углерода в объеме аустенита. Получено хорошее количественное согласие результатов моделирования кинетики распада аустенита и расчета размера конечного зерна феррита с экспериментальными данными для набора сталей с широким диапазоном изменения химического состава. Это свидетельствует о физической обоснованности предложенных подходов к учету влияния легирования стали на ключевые кинетические параметры, контролирующие скорость зарождения и роста феррита. Дальнейшее развитие и уточнение

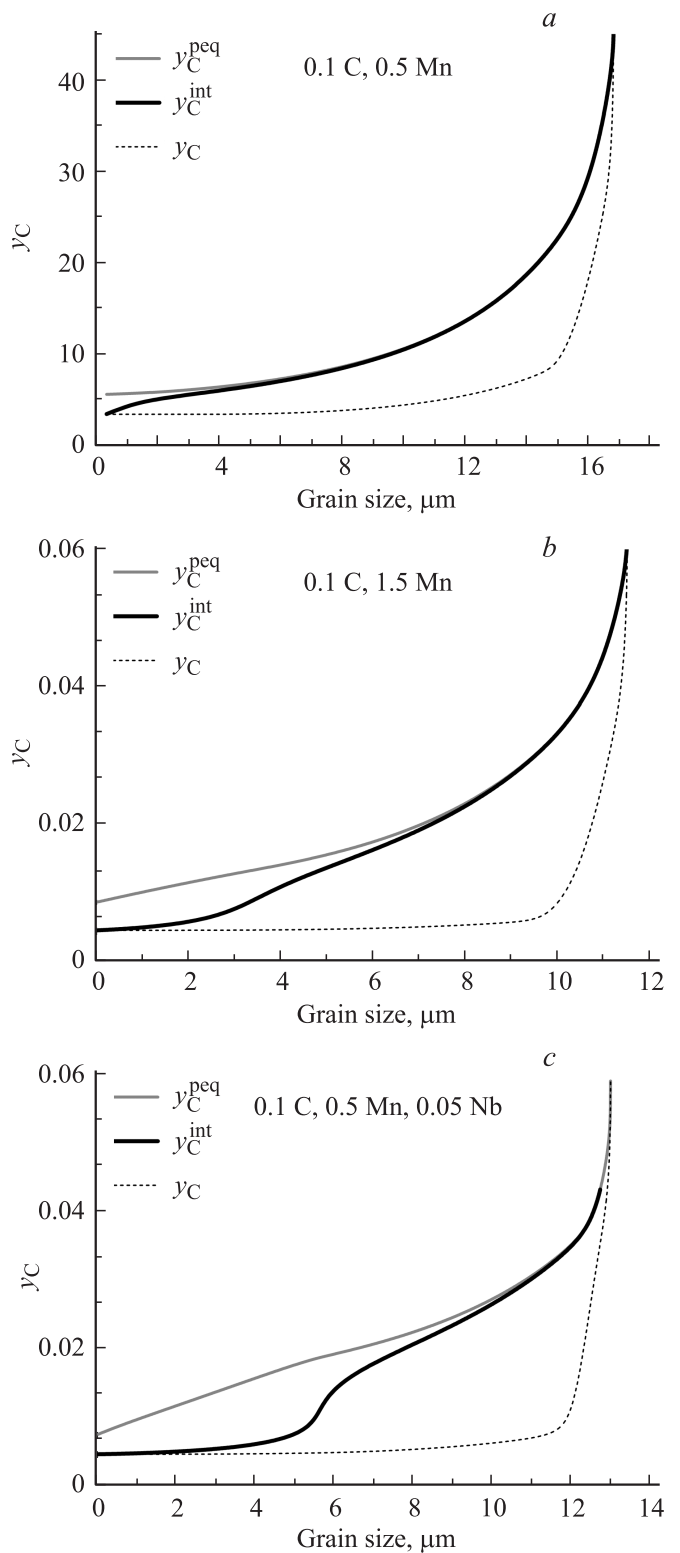


Рис. 5. Расчетные изменения характерных концентраций углерода в сталях разного состава по мере развития распада аустенита, представленные в зависимости от размера зерен феррита, зародившихся на ранних стадиях процесса. Скорость охлаждения составляет 1°C/s , размер зерна аустенита равен $50 \mu\text{m}$. y_C^{peq} , y_C^{int} , y_C — паравывесная, интерфейсная и средняя концентрация углерода в аустените соответственно.

модели будет выполняться по мере расширения опорной базы экспериментальных данных по кинетике распада и размерам зерна феррита для сталей разного химического состава.

Следует отметить, что наблюдаемое экспериментально значительное замедление ферритного превращения при легировании такими элементами, как Mn, Mo и, особенно, Nb, в настоящее время принято связывать с понижением скорости роста феррита за счет эффекта примесного торможения (solute drag effect) [41]. Количественному описанию данного эффекта уделяется значительное внимание, и он рассматривается в качестве основного фактора торможения роста феррита во многих работах, посвященных моделированию ферритного превращения. В процессе разработки настоящей модели выяснилось, что предложенный и реализованный подход к учету влияния легирования на скорости зарождения и роста феррита через изменение эффективных энергий активации этих процессов позволяет описать данные эксперимента без привлечения дополнительного механизма, связанного с примесным торможением движущейся межфазной $\alpha - \gamma$ -границы. Отмеченный факт представляется интересным и заслуживает дополнительного анализа.

Список литературы

- [1] E.A. Wilson. ISIJ Intern. **34**, 615 (1994).
- [2] W.F. Lange, M. Enomoto, H.I. Aaronson. Met. Mater. Trans. A **19**, 427 (1988).
- [3] R.C. Reed, H.K.D.H. Bhadeshia. Mater. Sci. Technol. **8**, 421 (1992).
- [4] M. Umamoto, A. Hiramatsu, A. Moriya, T. Watanabe, S. Nanba, N. Nakajima, G. Anan, Y. Higo. ISIJ Intern. **32**, 306 (1992).
- [5] K.J. Lee, J.K. Lee, K.B. Kang, O. Kwon. ISIJ Intern. **32**, 326 (1992).
- [6] Y. Saito, C. Shiga. ISIJ Intern. **32**, 414 (1992).
- [7] M. Militzer, R. Pandi, E.B. Howbolt. Metall. Mater. Trans. A **27**, 1547 (1996).
- [8] S.J. Jones, H.K.D.H. Bhadeshia. Acta Mater. **45**, 2911 (1997).
- [9] G.P. Krielaart, J. Sietsma, S. Zwaag. Mater. Sci. Eng. A **237**, 216 (1997).
- [10] M. Militzer, E.B. Hawbolt, T.R. Meadowcroft. Met. Mater. Trans. A **31**, 1247 (2000).
- [11] J.J. Wits, T.A. Kop, Y. van Leeuwen, J. Sietsma, S. van Der Zwaag. Mater. Sci. Eng. A **283**, 234 (2000).
- [12] J. Andorfer, D. Auzinger, G. Hribernig, A.A. Vasilyev, Yu.F. Titovets, N.Yu. Zolotarevsky. Steel Res. **71**, 118 (2000).
- [13] A.A. Vasilyev, P.A. Kuzmin, Yu.F. Titovets. In: Nondestructive testing and computer simulations in science and engineering / Ed. A.I. Melker. Int. Workshop. St. Petersburg (2000). P. 50.
- [14] C.G. Sun, H.N. Han, J.K. Lee, Y.S. Jin, S.M. Hwang. ISIJ Intern. **42**, 392 (2002).
- [15] Y. Leeuwen, J. Sietsma, S. Zwaag. ISIJ Intern. **43**, 767 (2003).
- [16] T. Lung, M. Kandel, D. Quidort, Y. de Lassat. Rev. de Metallurgie **3**, 173 (2003).
- [17] J. Sietsma, S. van der Zwaag. Acta Mater. **52**, 4143 (2004).
- [18] F. Fazeli, M. Militzer. Met. Mater. Trans. A **36**, 1395 (2005).
- [19] Н.Ю. Золоторевский, Е.В. Нестерова, А.А. Васильев, Ю.Ф. Титовец, Е.И. Хлусова. Вopr. материаловедения **3**, 38 (2011).
- [20] M. Militzer. In: Proc. Mater. Sci. Technol. (2003). P. 195.
- [21] M. Militzer. In: ISIJ Intern. **47**, 1 (2007).
- [22] Б.Я. Любов. Кинетика фазовых превращений. Metallurgia, М. (1969). 264 с.
- [23] J. Agren. Scripta Met. **20**, 1507 (1986).
- [24] М.Е. Блантер. Фазовые превращения при термической обработке сталей. ГНТИЛ по чер. и цв. металлургии, М. (1962). 268 с.
- [25] М.А. Криштал. Диффузионные процессы в железных сплавах. Metallurgиздат, М. (1963). 280 с.
- [26] A. Vasilyev. In: Proc. Mater. Sci. Technol. (2007). P. 537.
- [27] А.А. Васильев, П.А. Голиков. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ **3**, 165 (2008).
- [28] А.А. Васильев, С.Ф. Соколов, Н.Г. Колбасников, Д.Ф. Соколов. ФТТ **53**, 2086 (2011).
- [29] E. Gamsjager, M. Militzer, F. Fazeli, J. Svoboda, F.D. Fischer. Comp. Mater. Sci. **37**, 94 (2006).
- [30] W. Huang, M. Hillert. Met. Mater. Trans. A **27**, 480 (1996).
- [31] J.W. Christian. The theory of phase transformations in metals and alloys, 2 ed. Pergamon Press, Oxford (1981). 476 p.
- [32] Y. Leeuwen, S. Vooijs, J. Sietsma, S. Zwaag. Met. Mater. Trans. A **29**, 2925 (1998).
- [33] J.R. Bradley, J.M. Rigsbee, H.I. Aaronson. Met. Mater. Trans. A **8**, 323 (1977).
- [34] J.-Y. Cho, D.-W. Suh, J.-H. Kang, H.-C. Lee. ISIJ Intern. **42**, 1321 (2002).
- [35] B. Sundman, J. Agren. J. Phys. Chem. Solids. **42**, 297 (1981).
- [36] В.М. Голод, К.Д. Савельев, А.С. Басин. Моделирование и компьютерный анализ кристаллизации многокомпонентных сплавов на основе железа. Изд.-во СПбГПУ, СПб. (2008). 372 с.
- [37] Д.Ф. Соколов, А.А. Васильев, Н.Г. Колбасников, С.Ф. Соколов. Вopr. материаловедения **1**, 5 (2012).
- [38] Thermo-Calc Software: <http://www.thermocalc.com/>; TCW Thermodynamic and Database Guide. URL: <http://www.cennaproject.com/TCW/TCW2-TDB-Guide.pdf>.
- [39] M. Hillert. Met. Trans. A **6**, 5 (1975).
- [40] P. Cizek, B.P. Wynne, C.H.J. Davies, B.C. Muddle, P.D. Hodgson. Met. Mater. Trans. A **33**, 1331 (2002).
- [41] J.W. Cahn. Acta Met. **10**, 789 (1962).