



РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ ЛУЧЕВОЙ СВАРКЕ

У. ДИЛТАЙ, проф., А. В. ГУМЕНЮК, д-р-инж. (Ин-т сварки Рейнско-Вестфальской высш. техн. шк., Аахен, Германия), Г. А. ТУРИЧИН, д-р техн. наук (С.-Петербург. гос. политехн. ун-т, РФ)

На основе результатов роста цементитных включений и перераспределения углерода в ферритной фазе в неравновесных условиях разработано параметрическое описание диаграмм изо- и анизотермического превращения при сварке сталей с высокими скоростями охлаждения. Разработана модель оценки влияния исходной структуры материала и параметров термического цикла на диаграммы превращений.

Ключевые слова: дуговая сварка, низколегированные стали, термические циклы, диффузия, кинетика фазовых превращений

Уровень механических свойств металла сварного шва и зоны термического влияния (ЗТВ) является определяющим при разработке сварных конструкций, выборе сварочных материалов и параметров процесса сварки. Обычно для анализа структурных превращений, происходящих в стали при сварке, используют диаграммы, полученные экспериментальным путем и связывающие микроструктуру металла с параметрами термического цикла. В отличие от диаграмм изотермического распада аустенита [1], используемых при термообработке, для сварки применяются диаграммы анизотермического распада [2]. Существующие подходы к теоретическому описанию диаграмм превращения основываются на их параметрическом описании и положениях термодинамики [3]. При высоких скоростях охлаждения, типичных для электронно-лучевой, лазерной и плазменной сварки, фазовые превращения в ЗТВ имеют ряд особенностей. Получение равновесных ферритно-перлитных структур при этом практически невозможно, и свойства металла ЗТВ определяются соотношением бейнитных и мартенситных составляющих. Согласно работе [4] распад аустенита при сварке начинается с бездиффузионного превращения кристаллической решетки γ - α -фаз в малых областях, расположенных у границ зерен. Образующиеся здесь цементитные включения увеличиваются за счет диффузии углерода из α -фазы. Дальнейшее охлаждение ведет к формированию мартенсита из остаточного аустенита.

Известен ряд моделей, описывающих распад аустенита, который происходит при термообработке [5] и сварке [6]. При этом описание кинетики превращений основывается на теории зарождения второй фазы [7] и использовании уравнения Авраами для расчета степени превращений при экспоненциальной зависимости скорости роста новой фазы от разности потенциалов Гиббса новой и исходной фаз. Нестационарный характер диффу-

зионных процессов при этом не учитывается. Для определения размеров включений обычно используют классическую теорию [8, 9] их диффузионно-контролируемого роста. Для описания роста ферритных зерен в работе [10] применена вместо неравновесной стационарная кинетика. Подход, объединяющий химическую кинетику превращения с нестационарным представлением диффузионных процессов, разработан [11] с целью описания фазовых превращений, происходящих в сплавах Al-Mg. Для достоверного прогноза микроструктуры металла ЗТВ при лучевой сварке необходимо учитывать взаимное влияние кинетики химической реакции образования цементита и нестационарной диффузии углерода в твердом растворе, окружающем растущие неметаллические включения.

Постановка задачи. Соотношение между объемом неметаллических включений и площадью их поверхности определяется их формой. В начале структурных превращений размер a цементитного включения много меньше толщины диффузионного слоя. Причиной может быть точечный сток для углерода, поле концентрации вокруг которого является сферически симметричным. Неравновесный рост цементитного включения в твердом растворе описывается уравнением кинетики химической реакции образования цементита [11]:

$$\frac{da}{dt} = K_1(T)C - K_2(T), \quad (1)$$

где t — время; $K_1(T)$ и $K_2(T)$ — константы скоростей соответственно прямой и обратной реакций; C — концентрация диффузионно-подвижного углерода на поверхности включения; T — температура.

Константы скоростей реакций описываются формулами Аррениуса:

$$K_{1,2}(T) = K_{1,2}^{(0)} \exp(U_{f,s}/kT),$$

где $K_1^{(0)}$, $K_2^{(0)}$ — частотные факторы; U_f , U_s — энергия активации соответственно прямой и обратной реакций [12].

Поверхностную концентрацию диффузионно-подвижного углерода находят из выражения (1) путем решения диффузионной задачи. Из-за малости диффузионного числа Пекле конвективным членом, связанным с движением границы включения, можно пренебречь:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2)$$

Граничное условие на поверхности включения ($r = a$) зависит от непрерывности потока примеси:

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=a} = K_1(T)C \Big|_{r=a} - K_2(T). \quad (3)$$

Концентрация углерода вдали от включений определяется его начальной концентрацией C_0 :

$$C \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow C_0. \quad (4)$$

Данная задача, описываемая уравнениями (1) и (2), относится к задачам типа реакция-диффузия.

Решение задачи о росте размера включения.

Для решения этой задачи использованы стандартные методы математической физики [13]. Концентрация углерода в твердом растворе у поверхности растущего включения описывается выражением

$$C = C_0 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{a(\tau)}{a(t)} \frac{K_1 C_0 - K_2}{\sqrt{D(t-\tau)}} \times \left[1 - \left(\frac{K_1}{D} - \frac{1}{a} \right) \sqrt{\pi D(t-\tau)} e^{(K_1/D - 1/a^2)D(t-\tau)} \times \left(1 - \operatorname{erf} \left[\left(\frac{K_1}{D} - \frac{1}{a} \right) \sqrt{D(t-\tau)} \right] \right) \right] d\tau, \quad (5)$$

где K_1, K_2, D — функции $T(\tau)$; a — функция от t .

Уравнения (1) и (5) образуют систему, решение которой позволяет определить зависимости размера включения и концентрации углерода у его поверхности от времени. Исходя из [11] упрощенное решение для поверхностной концентрации можно представить как

$$C = C_0 - \frac{1,56}{D\sqrt{\pi}} \frac{(K_1 C_0 - K_2)}{\left(\frac{K_1}{D} - \frac{1}{a} \right)}.$$

Динамика роста размера включений определяется их взаимным влиянием. С учетом [11] выражение (1) может быть переписано как

$$\frac{da}{dt} = K_1 \left(C_0 - nC' \frac{4}{3} \pi a^3 - \frac{1,56}{\sqrt{\pi D}} \frac{K_1 C_0 - K_2}{\left(\frac{K_1}{D} - \frac{1}{a} \right)} \right) - K_2,$$

где C' — концентрация углерода в цементите (при Fe_3C $C' \cong 0,25$).

Для решения уравнения роста размера включений использован метод Эйлера. Пример расчета представлен на рис. 1. Поскольку результат ре-

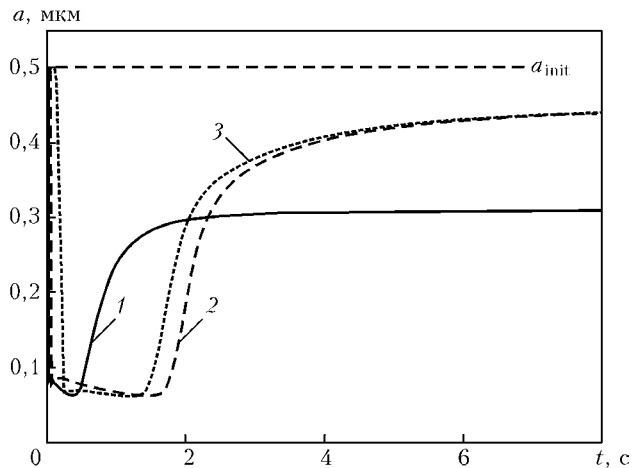


Рис. 1. Рост размера a цементитных включений в низколегированной стали при различных термических циклах: 1 — $T_{\max} = 1350$ °C; $v_{\text{св}} = 10$ мм/с; 2 — $T_{\max} = 1350$ °C; $v_{\text{св}} = 5$ мм/с; 3 — $T_{\max} = 900$ °C; $v_{\text{св}} = 5$ мм/с

шения установившегося размера включения, достигаемого после окончания цикла нагрев-охлаждение a_{lim} , входит в уравнение, был использован метод «стрельбы», т. е. подбирались предварительные значения a_{lim} , при котором обеспечивалось бы такое же окончательное значение a . Термические циклы рассчитывали с помощью системы EBSIM [14] (рис. 2).

Расчетные значения размеров включений в основном совпадают с экспериментальными. Расчеты показали, что размер включений примерно одинаков по всей ЗТВ, но с увеличением скорости сварки значительно уменьшается. Изменение концентрации углерода у поверхности включений и в твердом растворе представлены на рис. 3 и 4, из которых видно влияние кинетических эффектов на формирование микроструктуры. Расчетное значение концентрации углерода в твердом растворе существенно превышает предел растворимости (около 0,1%), а содержание углерода у поверхности включений намного меньше, чем в твердом растворе.

Построение и анализ диаграмм превращения.

Для выражения, описывающего диаграммы изо-

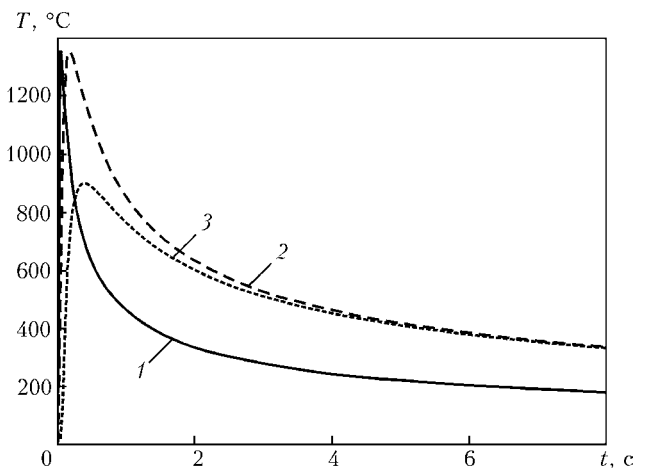


Рис. 2. Кривые термических циклов, полученные в различных точках ЗТВ при разной скорости электронно-лучевой сварки: 1-3 — то же, что и на рис. 1



и анизотермического превращений, необходимо использовать решение нестационарной диффузионной задачи. Проинтегрировав (5) с помощью метода «перевала», можно переписать уравнение увеличения включений в виде

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} = & (K_1 C_0 - K_2) \times \\ & \times \left[1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{K_1}{D} \left[\sqrt{Dt} \left(1 - \frac{a_1}{p} \sqrt{\pi} \right) - \frac{a_1}{p^2} \sqrt{\pi} \frac{A}{\frac{1}{a} - \frac{K_1}{D}} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{dT}{dt} \frac{2K_1}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dT} \frac{(K_1 C_0 - K_2)}{K_1 C_0 - K_2} 0,1t \left[\sqrt{Dt} \left(\frac{1}{a} - \frac{K_1}{D} \right) \right] \right], \end{aligned} \quad (6)$$

использовав аппроксимацию функции ошибок $\text{erf}(x) \approx 1 - a_1/(1 + px) e^{-x^2}$. Здесь $a_1 = 0,348$; $p = 0,47$; $A = \ln \left(1 + p \sqrt{Dt} \left(\frac{1}{a} - \frac{K_1}{D} \right) \right)$.

Начало превращений соответствует условию $da/dt = 0$. В равновесном случае это условие обеспечивается выполнением очевидного равенства:

$$K_1(T)C - K_2(T) = 0. \quad (7)$$

В неравновесных условиях температура превращений отличается от ее равновесного значения, поэтому условие (7) не может быть выполнено. Тогда условие $da/dt = 0$ может быть удовлетворено только в случае, если выражение, стоящее в (6) в квадратных скобках, будет равно нулю.

Это условие связывает температуру и время начала превращения, т. е. описывает математически C -образную кривую фазового превращения. Полагая $dT/dt = 0$, получаем уравнение кривой изотермического превращения. Если $dT/dt \neq 0$, то приходим к уравнению кривой анизотермического превращения.

В явном виде уравнение диаграммы превращения, отражающей распад твердого раствора Fe-C, можно записать как:

$$\begin{aligned} \ln t = & 2 \ln \left[1,48A \frac{1}{\frac{D_0}{K_1^{(0)} a} \exp \left(\frac{U_f - U_D}{kT} \right) - 1} - 1 \right] + \\ & + 2 \ln \left[2,84 \frac{\sqrt{D_0}}{K_1^{(0)}} \exp \left(\frac{U_f - U_D/2}{kT} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{dT}{dt} 2,58 \sqrt{D_0} K_1^{(0)} e^{\frac{U_f + U_D/2}{kT}} \frac{U_f}{kT^2} \times \right. \\ & \times \left(1 + \frac{K_2^{(0)}}{K_1^{(0)} C_0} \left(1 - \frac{U_s}{U_f} \right) e^{\frac{U_f - U_s}{kT}} \right) \times \\ & \times \left[\frac{1}{a} - \frac{K_1^{(0)}}{D_0} e^{\frac{U_D + U_f}{kT}} \right] \times \\ & \times \left(\frac{2a_1 A}{p^2} \left(\frac{D_0}{K_1^{(0)} a} \exp \left(\frac{U_f - U_D}{kT} \right) - 1 \right) - 1 \right)^2 \\ & \times \left(\frac{\sqrt{D_0}}{K_1^{(0)}} \exp \left(\frac{U_f - U_D/2}{kT} \right) \right)^3. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь U_D — энергия активации диффузии углерода в α -Fe.

Для определения таких параметров, как энергия активации реакций, частотные факторы и начальный размер включений, необходимо использовать пять независимых условий. Первое из них соответствует тому, что константа равновесия реакции определяется из диаграммы состояния Fe-C; второе — равенство разности энергий активации прямой и обратной реакции энthalпии образования цементита. Третье условие связывает значение начального размера включений с максимальной температурой превращения $1/a (K_1(T)/D(T)) = 0$. Последние два условия базируются на соответствии расчетных кривых с экспериментальными.

При сварке стали 5690QL используются следующие параметры: $K_1^{(0)} = 45$ м/с; $K_2^{(0)} = 2,2$ м/с; $U_f = 1,12 \cdot 10^{-19}$ Дж/ат.; $U_s = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж/ат.; $D_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $U_d = 1,38 \cdot 10^{-19}$ Дж/ат.; $a_{cr} = 1,1 \cdot 10^{-8}$ м; $A = 3,35$.

Коэффициент диффузии углерода в α -Fe взят из работы [15].

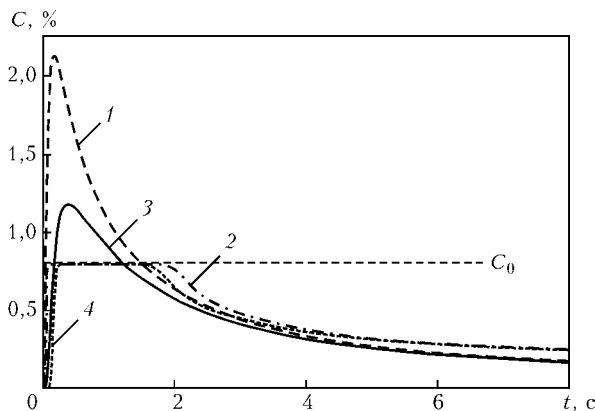


Рис. 3. Концентрация углерода у поверхности включений (1, 3) и в твердом растворе в α -Fe (2, 4) в различных участках металла ЗТВ при $v_{св} = 5$ мм/с: 1, 2 — $T_{max} = 1350$; 3, 4 — 900 °C

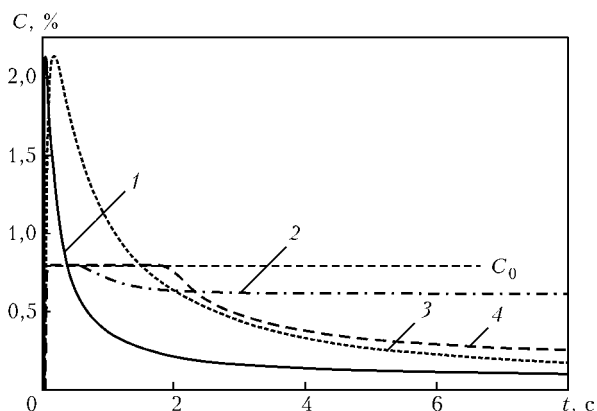


Рис. 4. Концентрация углерода у поверхности включений (1, 2) и в твердом растворе α -Fe (3, 4) при различных скоростях сварки и $T_{max} = 1350$ °C: 1, 2 — $v_{св} = 10$; 3, 4 — 5 мм/с

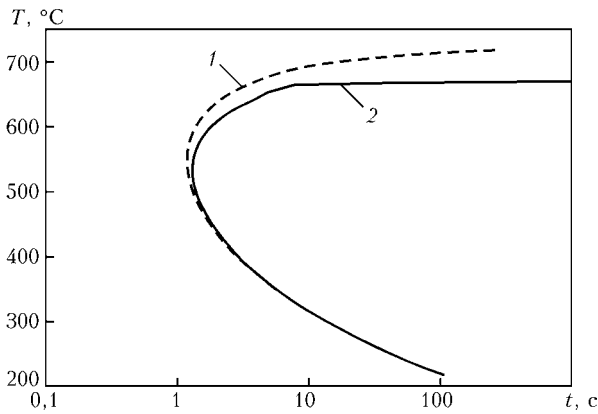


Рис. 5. Кривые изо- (1) и анизотермического (2) превращений, полученные для модельной низколегированной стали, содержащей 0,2 % С

Два первых члена в правой части выражения (8) определяют кривую изотермического превращения, третий описывает искажение кривой, связанное со скоростью охлаждения. Согласно (8), охлаждение ($dT/dt < 0$) задерживает начало превращений, что соответствует сдвигу кривой превращений вправо. Следует отметить, что учет скорости охлаждения приводит не только к сдвигу (как известно из [6]), но и к искажению формы кривой превращения.

Изложенная выше процедура позволяет получить ветвь кривой превращения, соответствующей образованию бейнита, за счет подстановки $dT/dt = f(T)$. На рис. 5 представлен пример, иллюстрирующий разницу между кривыми изо- и анизотермических превращений, рассчитанными с помощью разработанной модели.

Эффект сдвига и искажения формы кривых превращений, обусловленный особенностями термического цикла и начальной микроструктуры стали, наблюдали в ходе эксперимента [16]. Исходные размеры включений, максимальная температура нагрева наряду со скоростью нагрева и охлаждения оказывают существенное влияние на расположение и форму С-образных кривых. Причиной этого является зависимость времени начала

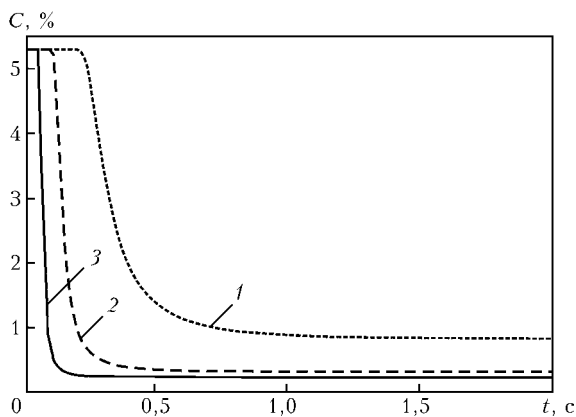


Рис. 6. Изменение концентрации углерода в центре «бывшего» цементитного включения размером 0,8 мкм, распавшегося в процессе воздействия сварочного термического цикла, на образец из модельной низколегированной стали с 0,2 % С в зависимости от максимальной температуры нагрева: 1 – $T_{max} = 880$; 2 – 1080; 3 – 1330 °С

превращений и скорости роста цементита за время от начальной концентрации углерода до начала превращений. Полагая, что превращения начинаются в местах наибольшей концентрации углерода, необходимо определить значение начальной концентрации исходя из решения задачи о растворении исходных карбидов:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad C|_{t=0} = \begin{cases} C_{cem}; & x \leq a, \\ 0; & x > a, \end{cases} \quad C|_{x \rightarrow \infty} = C_{\infty},$$

где C_{cem} – концентрация углерода в цементите (25 %); C_{∞} – исходная концентрация углерода в объеме твердого раствора.

Максимальное значение остаточной концентрации, определяемое решением этой задачи, может быть записано как

$$C = (C_{cem} - C_{\infty}) \left(1 - \exp \left(- \frac{a^2}{4 \int_0^t D(T(t)) dt} \right) \right) + C_{\infty}. \quad (9)$$

Временная зависимость остаточной концентрации углерода после растворения исходных карбидов для рассчитанных термических циклов [14], соответствующих трем разным областям ЗТВ, показана на рис. 6.

Кривые превращения, соответствующие упомянутым выше термическим циклам, приведены на рис. 7. Положение кривых зависит от значений местной начальной концентрации углерода, которые в свою очередь определяются реальными сварочными термическими циклами.

Для проверки указанной зависимости выполнена экспериментальная электронно-лучевая сварка образцов толщиной 15 мм из низколегированной стали S690QL. Образцы сваривали встык при токе луча 20 мА, ускоряющем напряжении 150 кВ и поверхностной фокусировке пучка на расстоянии 800 мм. Скорость сварки составляла 5 мм/с, что соответствовало времени охлаждения $t_{8/5} = 4$ с на среднем участке ЗТВ. Установлено, что этот параметр зависит от расстояния от линии сплавления в незначительной степени. Измерение микротвердости металла сварного шва и ЗТВ

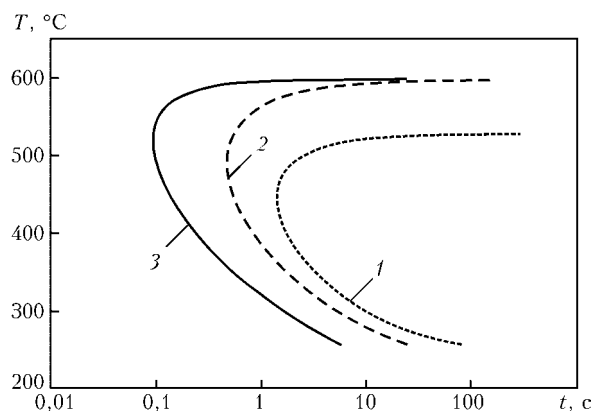


Рис. 7. Влияние начальной концентрации углерода на сдвиг кривых превращения при изменении максимальной температуры нагрева от 1350 до 880 °С: 1 – $C_{init} = 0,2$; 2 – 0,3; 3 – 0,8 %

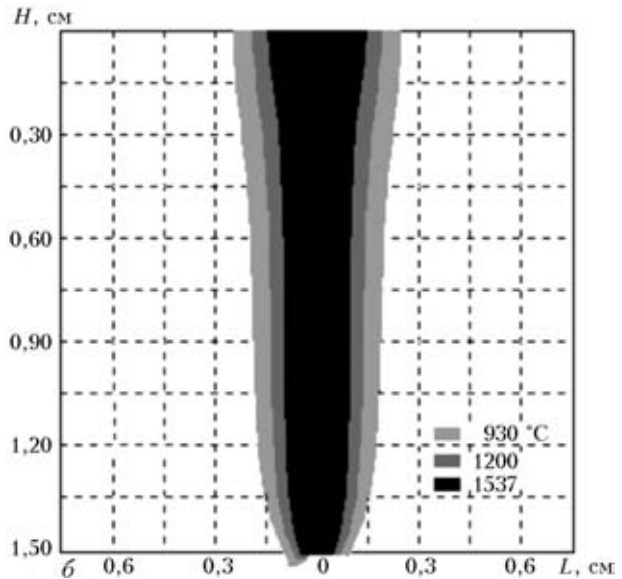
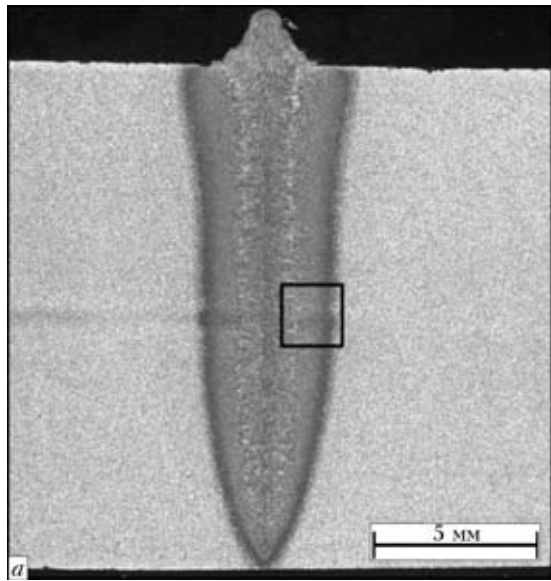


Рис. 8. Макрошлиф сварного соединения (а), полученного экспериментально L и результаты моделирования (б); L — расстояние от оси сварного шва

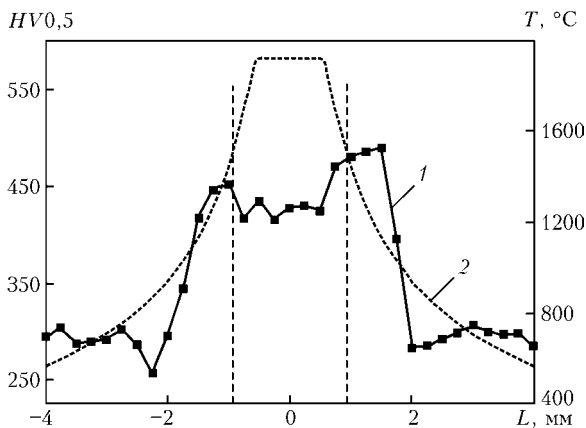


Рис. 9. Распределение микротвердости HV (1) и максимальной температуры нагрева (2) по мере удаления на расстояние L

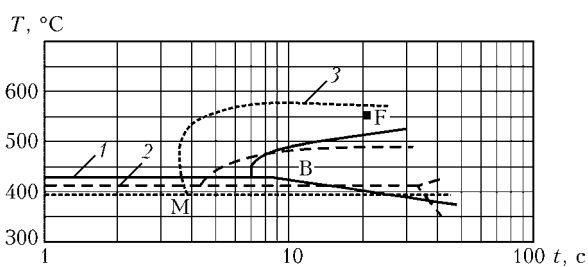


Рис. 10. Кривые анизотермического превращения, полученные для стали S690QL экспериментальным путем при $T_{max} = 1350$ (1), 1100 (2) и 950 °C (3)

свидетельствует о наличии перехода от мартенситной к бейнитной микроструктуре по мере удаления от линии сплавления, что подтверждается результатами металлографического анализа (рис. 8, 9).

С помощью термомеханического моделирования на установке «GLEEBLE 3500» путем дилатометрического и металлографического анализа образцов получены кривые анизотермических превращений для условий, имитирующих условия термического цикла при лучевой сварке. На рис. 10

представлены кривые превращения, соответствующие трем различным максимальным температурам нагрева. Наблюдаемая тенденция сдвига кривых подтверждена экспериментально. Некоторое расхождение между результатами экспериментов и полученными расчетным путем объясняется более сложным химическим составом реальной стали и влиянием марганца, а также других легирующих элементов (последнее в настоящей работе не рассматривалось).

Из изложенного выше следует, что разработанная математическая модель, основанная на решении задач диффузии и кинетики химической реакции с учетом взаимного влияния включений, позволяет описать процессы роста цементита и перераспределения углерода в α -фазе. Расчетные размеры цементитных включений соответствуют экспериментальным.

С помощью разработанной модели можно получить параметрическое описание кривых изо- и анизотермического превращений. Предлагаемая модель, основанная на небольшом количестве физически интерпретируемых параметров, позволяет учесть влияние начальной структуры материала и параметров сварочного термического цикла на поведение кривых превращения. Использование разработанного метода совместно с диаграммами превращений, полученными экспериментальным путем, расширяет возможности анализа микроструктуры и свойств металла сварного соединения.

Авторы выражают благодарность DFG и РФФИ за финансовую поддержку (грант 04-02-04000-ННИО_а), а также А. Шарфф (SLV-Росток) за предоставленные экспериментальные результаты.

1. Atlas of time-temperature diagrams for irons and steels / Ed. Vander Voort G. F. — Materials Park, USA: ASM International, 1991. — 766 p.
2. Seyffarth P., Meyer B., Scharff A. Großer Atlas Schweiß-ZTU-Schaubilder. — Dusseldorf: DVS-Verlag, 1992. — 175 S.



3. *Staley J. T.* Quench factor analysis of aluminium alloys // Mater. Sci. and Technol. — 1987. — № 3. — P. 923–934.
4. *Dilthey U., Trube St.* Schweißtechnische Fertigungsverfahren. — Duesseldorf: VDI-Verlag, 1995. — 372 S.
5. *Matsuda H., Bhadeshia H. K., D. H. Avrami.* Theory for transformation from non-uniform austenite grain structures // Mater. Sci. and Technol. — 2003. — № 19. — P. 1330–1334.
6. *Grong O.* Metallurgical modelling of welding. — Cambridge: The Institute of Materials, 1994. — 581 p.
7. *Cahn J. W.* The kinetic of the grain boundary nucleation reactions // Acta Metallurg. — 1956. — № 4. — P. 449–459.
8. *Lifshitz I. M., Slyozov V. V.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. and Chem. Sol. — 1961. — № 19. — P. 35–50.
9. *Wagner C.* Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen // Z. Elektrochemie. — 1961. — № 65. — S. 581–591.
10. *Любов Б. Я.* Кинетическая теория фазовых превращений. — М.: Металлургия, 1969. — 263 с.
11. *Theoretical investigation and modelling of intermetallic inclusions formation in laser treatment of Al-Mg alloys* // V. Lopota, G. Turichin, E. Valdaitseva et al. // SPIE Proc. — 2004. — 5399. — P. 197–203.
12. *Прохоров Н. Н.* Физические процессы в металлах при сварке. — М.: Металлургия, 1976. — Т. 1. — 695 с.
13. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. — М.: Наука, 1977. — 736 с.
14. *EBSIM a simulation tool for electron beam welding* // U. Dilthey, St. Bohm, T. Welters et al. // CISFEL'98, Toulon, France, 15–19 June, 1998. — Paris: Institut de Soudure, 1998. — P. 39–46.
15. *Уманский Я. С., Скаков Ю. А.* Физика металлов. — М.: Атомиздат, 1978. — 352 с.
16. *Adil G. K., Bhole S. D.* HAZ hardness and microstructure predictions in arc welded steels // Can. Met. Quart. — 1992. — № 31. — P. 151–157.

Parametric description of TTT- and CCT-diagrams has been developed on the basis of the results of growth of cementite inclusions and redistribution of carbon in the ferritic phase under non-equilibrium conditions for welding of steels at high cooling rates. The model has been developed to estimate the effect of initial structure of a material and parameters of the thermal cycles on the transformation diagrams.

Поступила в редакцию 27.01.2005

ЦЕЛОСТНОСТЬ ШВОВ КОРРОЗИЯ, КОНТРОЛЬ, ОЦЕНКА РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРАКТИКИ

3 апреля — рабочий семинар

4–5 апреля — конференция

Направления работы:

- проблемы коррозии сварных изделий
- ограничения при производстве
- влияние окружающей среды на дефекты
- идентификация размеров и положения дефектов
- оценка безопасности работ.



По вопросу участия в конференции обращаться:

Школа материалов, Манчестер, Англия

Тел.: 44 - 161 - 306 - 3611

E-mail: james.marrow@manchester.ac.uk

www.corrosion.org/weld.htm