

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 07.05.Tr, 61.72.Cc, 64.30.Ef, 64.70.kd, 64.75.Op, 81.30.Vx, 81.30.Kf

Математическое моделирование кинетики распада переохлаждённого аустенита в легированных сталях

В. В. Каверинский, А. И. Троцан, З. П. Сухенко

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Академика Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Разработана математическая модель и соответствующая компьютерная программа, описывающие превращения переохлаждённого аустенита в легированных сталях широкого спектра составов. Модель позволяет рассчитывать как термодинамические равновесия (в том числе экстраполированные в неравновесные области), так и кинетику ферритного, перлитного, бейнитного и мартенситного превращений. Выполнена сверка результатов моделирования с экспериментальными данными, подтвердившая достаточную достоверность предлагаемой компьютерной модели для её практического применения. Возможности модели продемонстрированы на примерах типичных составов конструкционных легированных сталей.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, кинетика фазовых превращений, аустенит, сталь, моделирование.

Розроблено математичний модель і відповідну комп'ютерну програму, що описують перетворення переохолодженого аустеніту в легіваних сталях широкого спектру складів. Модель уможливило розраховувати як термодинамічні рівноваги (у тому числі екстрапольовані в нерівноважні області), так і кінетику феритного, перлітного, бейнітного та мартенситного перетворень. Виконано звірення результатів моделювання з експериментальними даними, яке підтвердило достатню вірогідність запропонованого

Corresponding author: Vladyslav Volodymyrovych Kavarynsky
E-mail: hisie@ukr.net

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovskiy Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Kavarynsky, A. I. Trotsan, and Z. P. Sukhenko, Mathematical Modelling of Kinetics of Decomposition of the Supercooled Austenite in Alloyed Steels, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1051–1068 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.08.1051.

комп'ютерного моделю для його практичного застосування. Можливості моделю продемонстровано на прикладах типових складів конструкційних легированих сталей.

Ключові слова: фазові діаграми, кінетика фазових перетворень, аустеніт, сталь, моделювання.

A mathematical model and a corresponding computer program, describing austenite transformation in the alloyed steels with a wide range of compositions, are developed. The model allows calculations of both the thermodynamic equilibrium (including the extrapolation in nonequilibrium states) and the kinetics of ferrite, pearlite, bainite, and martensitic transformations. Verification of the simulation results using the experimental data confirms the sufficient reliability of the proposed computer model to its practical application. The model capabilities are demonstrated by some examples of typical structural alloyed steels.

Key words: phase diagrams, kinetics of phase transformations, austenite, steel, modelling.

(Получено 16 марта 2017 г.; окончат. вариант — 10 августа 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Математические модели для описания фазовых превращений являются удобным инструментом, позволяющим прогнозировать формирование структуры и свойств сталей [1–3], сводя при этом к минимуму трудоёмкие, дорогостоящие и длительные экспериментальные исследования.

В настоящей статье предложена и экспериментально проверена физически обоснованная математическая модель, описывающая термодинамику и кинетику распада переохлаждённого аустенита; определена степень зависимости структурообразования от скорости охлаждения при разных вариантах легирования, а также исследовано влияние легирования стали марганцем, никелем и хромом на образование мартенсита и бейнита. Для реализации модели нами написана специальная компьютерная программа на языке C++ [4].

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Математическую модель, представленную в нашей работе, можно условно разделить на следующие пять основных модулей: термодинамический и ферритного, перлитного, бейнитного и мартенситного превращений.

Термодинамический модуль осуществляет расчёт равновесного состава и соотношения фаз при данной температуре. В основе реализованной в нём методики лежит CALPHAD-метод (Calculation of Phase

Diagrams) термодинамического моделирования [5], использующий подрешёточную модель, разработанную Б. Сундманом и Дж. Агреном [6], и метод Редлиха–Кистера [7] для вычисления избыточной энергии смешения при образовании твёрдых растворов [8]. Подробное описание данного модуля приведено в нашей работе [9].

2.1. Ферритное превращение

Во внимание принимались две моды процесса зарождения феррита: на вершинах и на рёбрах и гранях (рёбра не выделялись как специфические места зарождения, имеющие сколь-нибудь значимые преимущества перед гранями, что основывается на данных работ [1, 10]). Третья мода (тело зерна) является незначительной при отсутствии наклёпа [3] и в приведённых в данной работе расчётах не учитывалась.

Полагалось, что зерно аустенита имеет форму усечённого октаэдра. При замощении пространства данными полиэдрами на одну ячейку (зерно) приходится пять вершин [11]. Следовательно, количество мест зарождения феррита равно:

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

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

На основании данных работ [10, 11], объёмная плотность дополнительных мест зарождения по второй моде рассчитывалась по формуле:

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

где $a_\gamma(T, x)$ — параметр решётки аустенита как функция от температуры и состава [м], $S_\alpha(t)$ — доля площади границ зёрен аустенита, занятая ферритом к моменту времени t .

Зарождение феррита контролируется перестройкой решётки аустенита [1, 10]. Для описания скорости зарождения феррита при распаде аустенита в литературе [1, 3, 10, 11] имеется целый ряд схожих формул [12], на основании которых для расчёта скорости зарождения феррита по первой и второй моде в нашей математической модели использовалось уравнение:

$$J_i = C_i N_i^0(t) T^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{Q_N(Y_{AE})}{RT} - \frac{\sigma_{eff}^3 K_1(x)}{k_B T \Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}^2(T, Y_{AE}) K_2(x)}}, \tag{3}$$

где J_i — скорость зарождения феррита по i -ой моде процесса [(с·м³)⁻¹],

C_i — фактор, учитывающий влияние степени дефектности кристаллической структуры в характерном месте зарождения на уровень подвижности атомов [$\text{K}^{1/2}/(\text{с}\cdot\text{м}^3)$], $N_i^0(t)$ — количество потенциальных мест зарождения на текущий момент времени, T — температура [K], $Q_N(Y_{AE})$ — энергия активации перестройки кристаллической решётки аустенита в решётку феррита как функция химического состава аустенита [$\text{Дж}/\text{моль}$], R — универсальная газовая постоянная [$\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$], $K_1(x)$, $K_2(x)$ — эмпирические коэффициенты, выражающие поправку значения энергии зародыша феррита на химический состав (легирование) твёрдого раствора, σ_{eff} — эффективная поверхностная энергия зародыша феррита [$\text{Дж}/\text{м}^2$], k_B — постоянная Больцмана [$\text{Дж}/\text{K}$], $\Delta G_{\gamma\rightarrow\alpha}(T, Y_{AE})$ — изменение объёмной энергии Гиббса при $\gamma\rightarrow\alpha$ -превращении как функция химического состава и температуры [$\text{Дж}/\text{м}^3$].

Скорость роста феррита, контролируемая диффузионным оттоком углерода, для зерна феррита сферической формы описывается уравнением из работы [13]:

$$V_{\gamma/\alpha}^C(T, Y_{AE}) = \frac{\bar{D}_C(T, Y_{AE})}{R_\alpha(x_{C\gamma}^{\text{int}} - x_{C\alpha})} (x_{C\gamma}^{\text{int}} - x_C), \quad (4)$$

где $D_C(T, Y_{AE})$ — коэффициент объёмной диффузии углерода в аустените как функция состава и температуры, усреднённый по профилю концентрации углерода, [$\text{м}^2/\text{с}$], R_α — радиус данного зерна феррита [м], $x_{C\gamma}^{\text{int}}$ — молярная интерфейсная концентрация углерода со стороны аустенита, x_C — текущая средняя молярная концентрация углерода внутри аустенитного зерна, $x_{C\alpha}$ — равновесная молярная концентрация углерода в феррите.

Скорость перемещения γ/α -границы, контролируемая перестройкой решётки, описана формулой из работы [10]:

$$V_{\gamma/\alpha}^L(T, Y_{AE}^*) = -M_{\alpha/\gamma}^0 e^{-\frac{Q_N(Y_{AE}^*)}{RT}} \Delta G_{\gamma\rightarrow\alpha}(T, Y_{AE}), \quad (5)$$

где M_0 — параметр подвижности γ/α -границы, $M_0 \approx 10 \text{ м}^4/(\text{с}\cdot\text{Дж})$, Y_{AE}^* — указывает на то, что значения рассчитываются для концентраций, имеющих место непосредственно в участке превращения.

Значение интерфейсной концентрации углерода рассчитывается из условий равенства скоростей роста феррита, полученным по уравнениям (4) и (5). Для вычисления эффективной скорости роста использовалась формула (4).

Теория диффузии углерода в многокомпонентных твёрдых растворах развита в работах [14, 15], из которых следует, что зависимость коэффициента объёмной диффузии углерода от химического состава твёрдого раствора и температуры может быть описана уравнением:

$$D_C(T, Y_{AE}^*) = \left(1 - 2 \frac{y_C(1-y_C)}{RT} \left(\left(1 - \sum_{s=X}^Z y_s \right) L_{CVa}^{Fe}(T) + \sum_{s=X}^Z y_s L_{CVa}^S(T) \right) \right) \times \quad (6)$$

$$\times D_{C0} e^{\frac{\theta \left(\Delta U_C(y_C) + \sum_{s=X}^Z \alpha_s y_s + y_C \sum_{s=X}^Z \gamma_s y_s \right)}{R} - \frac{\Delta U_C(y_C) + \sum_{s=X}^Z \alpha_s y_s + y_C \sum_{s=X}^Z \gamma_s y_s}{RT}},$$

где y_C и y_s — подрешётчные концентрации атомов углерода и легирующего элемента, $L_{CVa}^{Fe}(T)$ — зависящая от температуры энергия взаимодействия атома углерода с ближайшим к нему вакантным узлом в подрешётке внедрений решётки железа [Дж/моль], L_{CVa}^S — зависящая от температуры энергия взаимодействия атома углерода с ближайшим к нему вакантным узлом в подрешётке внедрений решётки легирующего элемента [Дж/моль], D_{C0} — предэкспоненциальный множитель, зависящий от параметра кристаллической решётки a и средней частоты ν тепловых колебаний атомов — $D_{C0} \approx a^2 \nu$ [16], [м²/с], θ — параметр, определяющий связь между энтропией и энергией активации миграции [15] [К⁻¹], $\Delta U_C(y_C)$ — энергетический барьер активации миграции углерода в железе без легирования как функция концентрации углерода [15] [Дж/моль], α_s и γ_s — параметры влияния элементов на барьер активации миграции атомов углерода [Дж/моль].

Приращения объёмной доли феррита $X_\alpha(t)$ и площади границ зёрен аустенита, покрытых ферритом, $S_\alpha(t)$ описывались уравнениями из работы [10]:

$$dX_\alpha(t) = 4\pi(1 - X_\alpha(t)) \int_0^t R_\alpha^2(t - \tau) V_\alpha(t - \tau) \sum_{i=1}^N \alpha_{vi} J_i(\tau) d\tau, \quad (7)$$

где $R_\alpha(t - \tau)$ и $V_\alpha(t - \tau)$ соответственно радиус и скорость роста объёмов зёрен феррита, зародившихся в момент времени τ , α_{vi} — корректирующий фактор формы для i -й моды процесса, $J_i(\tau)$ — скорость зарождения зёрен феррита в момент времени τ по i -й моде процесса;

$$dS_\alpha(t) = d_\gamma(1 - S_\alpha(t)) \int_0^t R_\alpha(t - \tau) V_\alpha(t - \tau) \sum_{i=1}^N \alpha_{ai}^2 J_i(\tau) d\tau, \quad (8)$$

где d_γ — размер зерна аустенита, α_{ai} — фактор анизотропии по i -й моде процесса.

2.2. Перлитное превращение

Уравнения модели, описывающей перлитное превращение, в целом близки к таковым для ферритной модели. При этом полагалось, что лимитирующим фактором развития процесса роста перлитной ко-

лонии является рост цементита. Считается, что его зарождение происходит в областях с максимальной локальной концентрацией углерода, каковыми являются области аустенита, прилегающие к границе раздела фаз. Таким образом, кинетика перлитного превращения описывается уравнениями из работы [16]:

$$V_{pe}^C(T, Y_{AE}) = \frac{6,35 \bar{D}_C(T, Y_{AE})}{S_{\theta\alpha} (x_{C\theta} - x_{C\alpha})} (x_{C\gamma}^{int} - x_{C\gamma/\theta}), \quad (9)$$

$$S_{\theta\alpha} = - \frac{4\sigma_{\alpha/\theta}}{\Delta G_{\gamma \rightarrow \theta}(T, Y_{AE})}, \quad (10)$$

где $x_{C\gamma/\theta}$ — концентрация углерода в границе раздела аустенит/цементит, $x_{C\theta}$ — концентрация углерода в цементите, $x_{C\gamma}^{int}$ — молярная интерфейсная концентрация углерода со стороны аустенита, $\bar{D}_C(T, Y_{AE})$ — коэффициент объёмной диффузии углерода в аустените как функция состава и температуры, усреднённый по профилю концентрации углерода от $x_{C\gamma/\theta}$ до $x_{C\gamma}^{int}$ [м²/с], $S_{\theta\alpha}$ — полуширина межпластиночного расстояния в перлите, $\sigma_{\alpha/\theta}$ — удельная энергия α/θ -границы, $\Delta G_{\gamma \rightarrow \theta}(T, Y_{AE})$ — изменение энергии Гиббса при выделении цементита из аустенита.

2.3. Бейнитное превращение

Бейнитное превращение происходит по сдвиговому механизму и сопровождается частичным диффузионным перераспределением углерода. При этом лимитирующим фактором кинетики процесса является зарождение бейнитных элементов, рост их происходит быстро и временем от зарождения до вырастания до максимального размера при моделировании можно пренебречь [1]. Границы зёрен являются непреодолимым препятствием для роста бейнитных элементов [1, 2]. Зарождение их происходит на γ/γ - и γ/α -границах, а также на уже имеющихся бейнитных элементах.

Согласно работам [1, 17, 18], зарождение бейнита становится возможным ниже температуры, при которой изменение энергии Гиббса $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения становится ниже значения $\Delta G_{sh} \cong 500$ Дж/моль. Для расчёта скорости зарождения элементов бейнита использовалась формула из работы [20]:

$$J_k(t, T, Y_{AE}) = C_k F_k(t) e^{-\frac{Q_B(Y_{AE}) + k_k \Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}(T, Y_{AE})}{RT}}, \quad (11)$$

где C_k — эмпирический предэкспоненциальный параметр, зависящий от моды процесса (места зарождения бейнитных элементов), $F_k(t)$ — параметр, определяющий изменяющиеся во времени по мере развития процесса число мест зарождения бейнитных элементов

[1], $Q_B(Y_{AE})$ — энергия активации зарождения бейнитных элементов как функция от химического состава аустенита, k_k — поправка к значению величины изменения энергии Гиббса при сдвиговом характере превращения в соответствующем характерном месте зарождения.

Размеры бейнитных элементов вычислялись по формуле из работы [19]:

$$a_B = k_1 / (B_S - T)^{k_2}, \quad (12)$$

где k_1 и k_2 — эмпирические параметры, различные для продольного и поперечного направлений [19], B_S — температура, ниже которой возможно бейнитное превращение, [K], T — температура, при которой происходит превращение.

Приращение объёмной доли бейнита за малый интервал времени dt описывается дифференциальным уравнением:

$$\begin{aligned} df_B(t) = \\ = f_{AU}(t) [J_{\gamma/\gamma}^P(t, T, Y_{AE}) + J_{\gamma/\alpha}^P(t, T, Y_{AE}) + J_{GB}^S(t, T, Y_{AE}) + J_{GI}^S(t, T, Y_{AE})] v_B dt, \end{aligned} \quad (13)$$

где $f_{AU}(t)$ — объёмная доля аустенита, v_B — объём бейнитного элемента.

Приращение доли границ зёрен аустенита, покрытых бейнитом, описывается дифференциальным уравнением:

$$\begin{aligned} dS_B(t) = \frac{d_\gamma(1 - S_B(t))}{2\pi^3 \sqrt{(1 - f_{PF}(t))^2}} [J_{\gamma/\gamma}^P(t, T, Y_{AE}) + J_{\gamma/\alpha}^P(t, T, Y_{AE}) + \\ + J_{GB}^S(t, T, Y_{AE}) + J_{GI}^S(t, T, Y_{AE})] s_B dt, \end{aligned} \quad (14)$$

где S_B — средняя площадь, покрываемая одним бейнитным элементом.

Приращение концентрации углерода в аустените при протекании бейнитного превращения описывается уравнением:

$$dy_C = k_{tr}(y_C - y_{C\alpha}) df_B / f_{AU}, \quad (15)$$

где k_{tr} — параметр захвата углерода в бейните.

Величина параметра k_{tr} определяется соотношением времени, необходимого для полного диффузионного оттока углерода из бейнитного элемента, и времени образования элементов (τ_D), блокирующих процесс (τ_B). Значения параметров τ_D и τ_B вычислялись по формулам:

$$\tau_D = w_B^2 / [6D_C^\alpha(T, Y_{AE})], \quad (16)$$

$$\tau_B = k_\tau \frac{\int_0^t (\mathcal{J}_{\gamma/\gamma}^P(\tau) + \mathcal{J}_{\gamma/\alpha}^P(\tau) + \mathcal{J}_{GB}^S(\tau)) d\tau}{\mathcal{J}_{GI}^S(t)}, \quad (17)$$

где w_B — поперечный размер бейнитного элемента [м], $D_C^a(T, Y_{AE})$ — коэффициент диффузии углерода в феррите [$\text{м}^2/\text{с}$], k_τ — эмпирический коэффициент. Если $\tau_B < \tau_D$, то $k_\tau = \tau_B/\tau_D$; в противном случае он считался равным 1.

2.4. Мартенситное превращение

Мартенситное превращение (изменение количества мартенсита при понижении температуры превращающегося переохлаждённого аустенита) описывалось формулами работы [20], из которой следует, что доля аустенита, способного перейти в мартенсит при заданной температуре, равна:

$$f_M = 1 - e^{-m(M_s - T)^n}, \quad (18)$$

где M_s — температура начала мартенситного превращения, зависящая от химического состава аустенита, [К], m , n — зависящие от химического состава параметры [20].

2.5. Согласование моделирования превращений различных типов

Возможность протекания процесса ферритного превращения рассматривается моделью при условии, что температура системы ниже A_3 , равновесие между аустенитом и ферритом не достигнуто, перлитное превращение не началось. Условиями завершения моделирования ферритного превращения могут являться: достижение соотношения фаз феррит/аустенит близкого к равновесному (только при условии дальнейшего не выведения системы из равновесия), начало перлитного превращения, достижение условного искусственного критерия остановки расчёта по температуре или лимиту времени (последнее касается и всех других превращений). Перлитное и ферритное превращение протекать одновременно не могут. Перлитное превращение начинает приниматься в рассмотрение ниже A_1 при достижении концентрации углерода в аустените не менее необходимой для образования перлита при данной температуре. Критериями завершения моделирования перлитного превращения могут являться: полное (или практически полное) завершение превращения аустенита, достижение искусственных лимитов по температуре или времени.

В ходе моделирования определяется межпластиночное расстояние в перлите (10). При значениях рассчитанного межпластиночно-

го расстояния меньше 0,4 мкм структуры относили к сорбиту и трооститу, а при больших — считали перлитом. Критерием возможности протекания бейнитного превращения является достижение значения изменения энергии Гиббса $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения ниже $\Delta G_{sh} \cong 500$ Дж/моль. При этом, однако, не исключается формирование феррита, если не началось формирование перлита. Этот феррит считался ацикулярным. Его формирование может происходить на ранних этапах образования бейнита и фактически завершается при дальнейшем снижении температуры и подавлении диффузионных процессов. Перлитное превращение также не исключалось из расчёта при рассмотрении протекания бейнитного превращения. Но фактически оно также приостанавливается из-за малой диффузии при низких температурах. Скорость образования мартенситных элементов полагалась мгновенной. Его количество зависит от текущего состава и температуры (18). Расчёт бейнитного и диффузионных (ферритного или перлитного) превращений формально не отключался при рассмотрении протекания мартенситного, но фактически их скорости уже крайне низки.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАЗРАБОТАННОЙ МОДЕЛИ

Для верификации модели был проведён эксперимент. Химический состав стали и средний размер зерна аустенита в ней приведены в табл. 1. На рисунке 1 представлено сопоставление кривых превращения аустенита, полученных по компьютерной модели и в эксперименте для скоростей охлаждения 10°C/с и 45°C/с.

Из сопоставления соответствующих кривых на рис. 1 можно сделать вывод о соответствии результатов компьютерной модели экспериментальным данным. Температуры фактического начала превращения предсказаны достаточно точно. Так, согласно экспериментальным данным, они составляют 656°C (для 10°C/с) и 653°C (для 45°C/с), по результатам компьютерной модели они составляют соответственно 675°C и 662°C. Видно характерное смещение кривой

ТАБЛИЦА 1. Состав стали в верификационном эксперименте и размер исходного зерна аустенита в образцах.

TABLE 1. Steel composition in the verification experiment and size of the initial austenite grain in the samples.

Химический состав стали, % масс.							d_A , мкм
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	
0,05	0,29	1,32	0,16	2,19	0,27	0,36	45

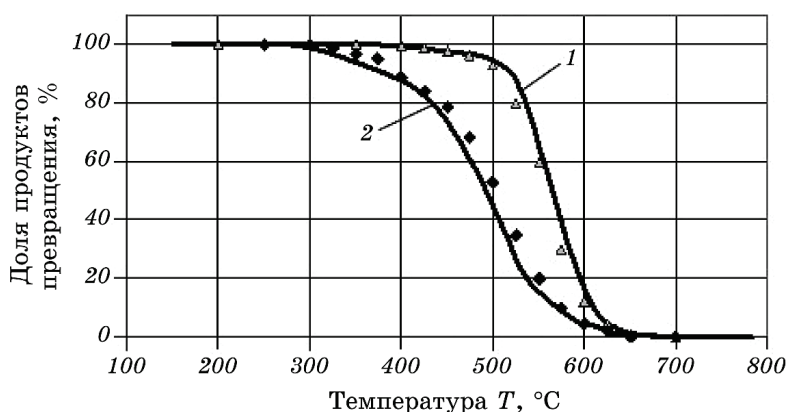


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных данных (точки) с результатами компьютерной модели (сплошные кривые) для различных скоростей охлаждения: 1 — 10°C/с, 2 — 45°C/с.

Fig. 1. Comparison of the experimental data (points) with the computer model results (solid lines) for different cooling rates: 1—10°C/s, 2—45°C/s.

влево при увеличении скорости охлаждения. Также соответствует эксперименту тот факт, что при скорости охлаждения 10°C/с к 500°C распадается примерно 95% аустенита, после чего превращение замедляется, а при скорости охлаждения 45°C/с превращение фактически завершается при температуре около 300°C. На теоретической и экспериментальной кривых для скорости охлаждения 45°C/с имеется выраженный излом в районе 410–430°C, соответствующий началу сдвигового превращения.

Таким образом, хотя разработанная компьютерная модель и не является полной альтернативой экспериментальным исследованиям, но она позволяет быстро и с минимальными затратами получить достаточные для практических целей достоверные данные о кинетике распада аустенита в заданной стали.

4. ПРИМЕРЫ РАСЧЁТОВ С ПОМОЩЬЮ РАЗРАБОТАННОЙ ПРОГРАММЫ

Для иллюстрации работы разработанной программы был выполнен ряд расчётов превращения переохлаждённого аустенита в условиях охлаждения для сталей трёх различных составов, приведённых в табл. 2. Размер исходного зерна аустенита принимался равным 40 мкм для всех случаев.

Все три состава представляют собой достаточно распространённые типы легированных сталей и примерно соответствуют: состав 1 — стали 20, состав 2 — стали 40ХН, состав 3 — стали 08Г2М.

ТАБЛИЦА 2. Составы сталей, принятые при моделировании.

TABLE 2. The steels' compositions taken in the simulation.

№ расчёта	Химический состав стали, % масс.					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
1	0,20	0,25	0,50	0,00	0,00	0,00
2	0,40	0,25	0,50	1,00	1,00	0,00
3	0,08	0,25	2,00	0,00	0,00	0,15

Последний состав также может дополнительно содержать ванадий и ниобий (08Г2МФБ), но в силу малого содержания (сотые доли процента) влияние их на кинетику распада аустенита не столь значительно и не учитывалось в модели.

4.1. Расчёт термодинамики (моделирование участков диаграмм состояния)

С использованием разработанной модели для каждого из вышеприведённых способов легирования были построены квазибинарные политермические разрезы участков диаграммы состояния Fe-(C + легирующие элементы) вблизи эвтектоидного превращения (рис. 2). Также на диаграммы нанесены расчётные экстраполяции её линий в неравновесные области (обозначены пунктиром).

Диаграммы рассчитаны в приближении паравравновесия. Это означает, что при расчётах полагалось, что перераспределения элементов, образующих твёрдые растворы замещения, между фазами не происходит. Учитывалось лишь перераспределение между фазами углерода, образующего раствор внедрения. Дальнейшие расчёты термодинамических параметров при моделировании кинетики

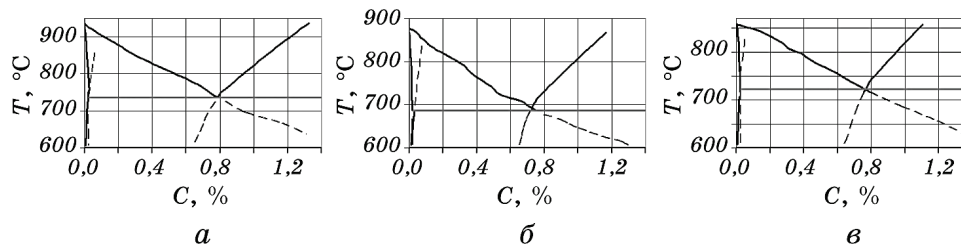


Рис. 2. Расчётные диаграммы состояния Fe-C для систем легирования, соответствующих составам в табл. 2: *а* — состав 1, *б* — состав 2, *в* — состав 3.

Fig. 2. Calculated phase diagrams of the Fe-C systems for the alloying corresponding to compositions in Table 2: *a*—composition 1, *б*—composition 2, *в*—composition 3.

также проводились в приближении параравновесия. В случае моделирования распада аустенита в стали такой подход допустим [10].

Растворимость легирующих элементов, образующих твёрдые растворы замещения и в феррите, и в аустените высока и превышает их фактическое содержание, при этом они обладают низкой диффузионной подвижностью. Поэтому для практически важных скоростей охлаждения их перераспределением между фазами можно пренебречь.

Атомы элементов внедрения, в частности углерода, имеют более высокую диффузионную подвижность, а растворимость его в аустените и феррите различается на порядки. Таким образом, перераспределением между фазами углерода пренебречь в данном случае нельзя.

Термодинамический расчёт фазовых равновесий был необходим в процессе расчёта кинетики по следующим причинам: определение принципиальной возможности превращения аустенита при данной температуре, определение равновесного состава фаз и количества каждой из фаз, к которому стремится в ходе превращения система, также требовался расчёт изменения энергии Гиббса при протекании превращения, которая входит в кинетические уравнения (3), (5), (10), (11).

Полученные диаграммы могут быть использованы при описании превращения в условиях медленного охлаждения, когда система приближается к равновесному состоянию. Также они применимы в технологиях термической обработки при нагреве, когда надо знать положение равновесных точек A_1 и A_3 , чтобы гарантированно нагреть до аустенитной области или выше перлитного превращения (обычно на несколько десятков градусов выше этих характерных температур).

Из приведённых на рис. 2 диаграмм видно, что легирование смещает положение линий диаграммы Fe–C. Для первого состава смещение линий по сравнению с бинарной системой Fe–C незначительно. В составе 2 смещение линий более заметно. Легирование снижает равновесные температуры начала ферритного превращения и эвтектоидного (перлитного) превращения.

При нулевом содержании углерода температура начала ферритного превращения составляет $\cong 880^\circ\text{C}$, а перлитного (A_1) $\cong 690^\circ\text{C}$. Заметно «влево» смещается точка эвтектоида и соответствует 0,73% C.

Состав 3 содержит значительное в сравнении с первыми двумя количество марганца и имеет повышенную концентрацию молибдена. Такое легирование мало смещает положение эвтектоидной горизонтали, но снижает равновесные температуры начала ферритного превращения. Смещение «влево» точки эвтектоида достаточно мало.

4.2. Расчёт кинетики распада аустенита

Для каждого из составов моделировали распад аустенита при скоростях охлаждения: 100, 10, 1 и 0,1°C/с. На рисунке 3 приведены соответствующие кинетические кривые процесса распада аустени-

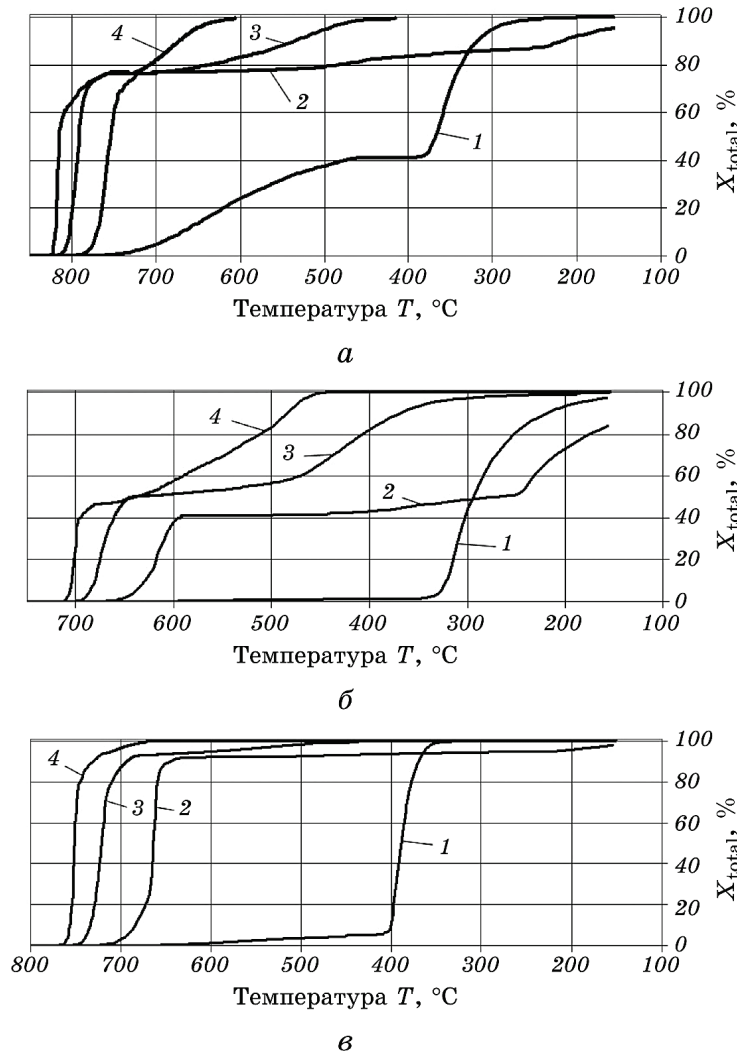


Рис. 3. Результаты моделирования кривых распада аустенита при различных скоростях охлаждения (1 — 100°C/с, 2 — 10°C/с, 3 — 1°C/с, 4 — 0,1°C/с): *a* — состав 1, *б* — состав 2, *в* — состав 3.

Fig. 3. Results of the simulation of austenite transformation curves at various cooling rates (1—100°C/s, 2—10°C/s, 3—1°C/s, 4—0.1°C/s): *a*—composition 1, *б*—composition 2, *в*—composition 3.

та. Количественные характеристики полученных по модели результатов приведены в табл. 3.

При скорости охлаждения $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$ для всех указанных выше составов наблюдается образование мартенсита, что появляется в характерном изломе на кривой. Для состава 1 мартенситное превращение начинается при $\cong 470^{\circ}\text{C}$. Устойчивость переохлаждённого аустенита в такой стали невысока и к этому моменту значительная его часть превратилась в феррит по диффузионному механизму. Бейнит и перлит в данном случае практически не образуется. Завершается мартенситное превращение при 260°C .

Легирование хромом и никелем в составе 2 обеспечивает достаточно высокую устойчивость переохлаждённого аустенита и снижает температуру начала мартенситного превращения. Мартенситное превращение в данной стали начинается при 320°C .

Состав 3 содержит 2% Mn, но при этом мало углерода. Устойчивость переохлаждённого аустенита в нём выше, чем в первом составе, температура начала мартенситного превращения составляет $\cong 400^{\circ}\text{C}$.

Скорость охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{с}$ для данных составов характеризуется образованием малого количества мартенсита и смещением начала этого превращения в область более низких температур. Температура фактического начала диффузионных превращений при

ТАБЛИЦА 3. Характеристика полученных при распаде аустенита конечных структур (на основании результатов моделирования).

TABLE 3. Characteristics of final structures obtained during the decomposition of austenite (based on simulation results).

Материал	Скорость охлаждения, $^{\circ}\text{C}/\text{с}$	Доля феррита, %		Доля перлита, %		Доля бейнита, %	Доля мартенсита, %
		Ацикулярный феррит	Глобулярный феррит	Перлит	Сорбит и троостит		
Состав 1	100	25,9	15,4	–	–	–	58,4
	10	–	76,7	0,4	3,8	6,4	12,7
	1	–	76,4	3,5	12,3	7,8	–
	0,1	–	77,1	19,6	2,3	–	–
Состав 2	100	0,7	0,4	–	–	–	96,1
	10	–	41,3	–	2,4	7,3	32,7
	1	–	49,7	3,2	12,3	34,0	0,4
	0,1	–	46,8	37,8	–	15,4	–
Состав 3	100	4,8	0,4	–	–	–	94,8
	10	0,7	91,1	0,63	–	2,5	4,8
	1	–	92,4	0,30	3,8	2,5	–
	0,1	–	93,8	6,20	–	–	–

этом составляет для указанных составов 790, 660 и 720°C соответственно. Доля феррита в составе 1 в конечной структуре составляет 76,7%, образование ацикулярного феррита не предсказывается, завершается ферритное превращение при 720°C. Мартенситное превращение происходит при температурах ниже 240°C.

В составе 2 ферритное превращение завершается при температуре около 600°C, а доля феррита составляет 41,3%; ацикулярный феррит отсутствует. Мартенситное превращение начинается при 250°C. К моменту достижения 150°C доля мартенсита составляет 32,7% (крайняя точка на графике); при 20°C он составляет уже 45,4%. Количество остаточного аустенита — примерно 3,6%.

В составе 3 доля феррита составляет примерно 91,8%, при этом около 0,7% приходится на ацикулярный феррит. Завершается ферритное превращение при 640°C. Мартенситное превращение начинается при $\cong 210^\circ\text{C}$ и практически завершается при комнатной температуре.

При скорости охлаждения 1°C/с в составах 1 и 3 мартенсит не образуется; в составе 2 его доля незначительна — $\cong 0,4\%$. При такой скорости охлаждения больший, по сравнению с предыдущими случаями, процент приходится на бейнитные и перлитные структуры. Температуры фактического начала ферритного превращения значительно смещаются в область более высоких температур и соответственно составляют 820, 700 и 750°C, что куда ближе к равновесным точкам A_3 . В составе 2 доля феррита заметно возрастает до 49,7%. Завершается ферритное превращение при 660°C. Возрастает и доля перлита. Значительно увеличивается доля бейнита. В составе 3 доля феррита изменяется мало. Ферритное превращение завершается при 710°C. Доля перлита заметно возрастает.

При скорости охлаждения 0,1°C/с предсказывается образование более близких к равновесным структур. В составе 2 наблюдается образование бейнита, но в значительно меньшем количестве, чем при 1°C/с. Температуры начала ферритного превращения ещё больше приближаются к равновесным и составляют 850, 710 и 760°C. В составе 1 количество феррита изменяется мало и составляет 77,1%. Завершается ферритное превращение при 720°C. Перлитное превращение завершается при $\cong 600^\circ\text{C}$. Образование бейнита и мартенсита не предсказывается. В составе 2 количество феррита немного уменьшается и составляет 46,8%. Превращения завершаются при 460°C. В составе 3 доля феррита ещё немного возрастает и составляет 93,8%. Превращения завершаются при 670°C.

Таким образом, разработанная компьютерная модель даёт результаты, достаточно близко согласующиеся с известными закономерностями. Снижение скорости охлаждения ведёт к приближению структур к равновесным: уменьшается доля, а затем и вовсе не наблюдаются мартенсит, бейнит и ацикулярный феррит; в перлите

снижается доля сорбита и троостита; возрастает, а затем стабилизируется количество феррита и перлита. Степень зависимости процессов структурообразования от скорости охлаждения сильно зависит от легирования. Так, легирование хромом, никелем и марганцем способствует формированию большего количества мартенсита при высокой скорости охлаждения. В то же время при легировании марганцем и молибденом и малом содержании углерода для устранения образования мартенсита и бейнита требуется меньшее снижение скорости охлаждения, чем при наличии хрома и никеля.

5. ВЫВОДЫ

1. Разработана математическая модель, позволяющая описать термодинамику и кинетику распада переохлаждённого аустенита в стали. Модель позволяет построить участки квазибинарных разрезов диаграммы Fe-(C + легирующие элементы) и кинетические кривые превращения, позволяющие качественно и количественно прогнозировать тип формирующейся конечной структуры.

2. Проведено сопоставление результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными по кинетике распада аустенита в комплексно легированной низкоуглеродистой стали при различных скоростях охлаждения. Результаты эксперимента подтвердили достоверность и адекватность разработанной компьютерной модели.

3. Проведена серия расчётов для трёх типичных составов конструкционных сталей с целью демонстрации возможностей разработанной модели; установлена её применимость для описания термодинамики и кинетики фазовых превращений. В частности, определена степень зависимости структурообразования от скорости охлаждения при разных схемах легирования, а также показано, что при легировании марганцем и малом содержании углерода для предотвращения образования мартенсита и бейнита достаточно большей скорости охлаждения, чем при легировании никелем и хромом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ф. Соколов, *Разработка моделей распада аустенита и прогнозирования механических свойств при контролируемой прокатке сталей* (Дис. ... канд. техн. наук) (Санкт-Петербург: Изд. СПбПУ: 2013).
2. И. И. Новиков, *Теория термической обработки металлов* (Москва: Металлургия: 1978).
3. Н. Ю. Золоторевский, Е. В. Нестерова, Е. И. Хлусова, *Вопросы материаловедения*, **67**, № 3: 38 (2011).
4. В. В. Каверинский, *Комп'ютерна програма для моделювання фазових перетворень*: Свід. про реєстрацію авт. права № 70573 від 22.02.2017.

5. N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD. Calculation of Phase Diagrams* (Guildford: Pergamon: 2005).
6. B. Sundman and J. Agren, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, Iss. 4: 297 (1981).
7. В. М. Голод, К. Д. Савельев, *Вычислительная термодинамика в материаловедении* (Санкт-Петербург: Изд. Политехн. ун-та: 2010).
8. А. Г. Морачевский, *Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем* (Москва: Metallurgia: 1987).
9. А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, З. П. Сухенко, *Сб. матер. конф. «Строительство, материаловедение, машиностроение: Стародубовские чтения–2016»* (Днепропетровск: ПГСА: 2016), т. **89**, с. 177.
10. А. А. Васильев, Д. Ф. Соколов, Н. Г. Колбасников, С. Ф. Соколов, *Физика твёрдого тела*, **54**, вып. 8: 1565 (2012).
11. M. Militzer, R. Pandi, and E. B. Howbolt, *Metall. Mater. Trans. A*, **27**, Iss. 6: 1547 (1996).
12. M. Enomoto and H. I. Aaronson, *Metal. Mater. Trans. A*, **17**, Iss. 8: 1385 (1986).
13. Б. Я. Любков, *Кинетическая теория фазовых превращений* (Москва: Metallurgia: 1969).
14. A. Vasilyev, *Proc. MS&T (2007, Detroit)*, p. 537.
15. П. А. Голиков, *Расчёт коэффициента диффузии углерода в сталях и его приложение в моделировании фазовых превращений и науглероживания* (Дис. ... канд. техн. наук) (Санкт-Петербург: СПбПУ: 2011).
16. Д. А. Мирзаев, К. Ю. Окишев, *Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр.* (Магнитогорск: 2002), с. 121.
17. M. C. Stefan, V. Bohemen, and J. Sietsma, *Int. J. Mater. Res.*, **99**, No. 7: 739 (2008).
18. D. Gaude-Fugarolas and P. J. Jacques, *ISIJ Int.*, **46**, No. 5: 712 (2006).
19. H. K. D. H. Bhadeshia, *Bainite in Steels* (London: The Institute of Materials: 1992).
20. S.-J. Lee and C. J. van Tyne, *Metall. Mater. Trans. A*, **43**, Iss. 2: 422 (2012).

REFERENCES

1. D. F. Sokolov, *Razrabotka Modeley Raspada Austenita i Prognozirovaniya Mekhanicheskikh Svoystv pri Kontroliruemoy Prokatke Staley* [Development of Austenite Decomposition Models to Predict the Mechanical Properties of Controlled Rolled Steel] (Thesis of Disser. for PhD Tech. Sci.) (St. Petersburg: Polytechnic University: 2013) (in Russian).
2. I. I. Novikov, *Teoriya Termicheskoy Obrabotki Metallov* [Theory of Metals' Heat Treatment] (Moscow: Metallurgy: 1978) (in Russian).
3. N. Yu. Zolotarevskiy, E. V. Nesterova, and E. I. Khlusova, *Voprosy Materialovedeniya* [Materials Science Problems], **67**, No. 3: 38 (2011) (in Russian).
4. V. V. Kaverynsky, *Computer Program for Modelling of Phase Transformations: Certificate of Copyright Registration No. 70573. 02.22.2017* (in Ukrainian).
5. N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD. Calculation of Phase Diagrams* (Guildford: Pergamon: 2005).
6. B. Sundman and J. Agren, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, Iss. 4: 297 (1981).

7. V. M. Golod and K. D. Savel'ev, *Vychislitel'naya Termodinamika v Materialovedenii* [Computational Thermodynamics in Materials Science] (St. Petersburg: Publishing of Polytechnic University: 2010) (in Russian).
8. A. G. Morachevskiy, *Termodinamika Rasplavlennykh Metallicheskiykh i Solevykh Sistem* [Thermodynamics of Molten Metal and Salt Systems] (Moscow: Metallurgy: 1987) (in Russian).
9. A. I. Trotsan, V. V. Kaverinskiy, I. L. Brodetskiy, and Z. P. Sukhenko, *Sbornik Materialov Konferentsii 'Stroitel'stvo, Materialovedenie, Mashinostroenie: Starodubovskie Chteniya-2016'* [The Collection of Materials of the Conference 'Construction, Materials Science, Mechanical Engineering: Starodubov Readings-2016'] (Dnepropetrovsk: PGSA: 2016), vol. **89**, p. 177 (in Russian).
10. A. A. Vasil'ev, D. F. Sokolov, N. G. Kolbasnikov, and S. F. Sokolov, *Fizika Tverdogo Tela*, **54**, Iss. 8: 1565 (2012) (in Russian).
11. M. Militzer, R. Pandi, and E. B. Howbolt, *Metall. Mater. Trans. A*, **27**, Iss. 6: 1547 (1996).
12. M. Enomoto and H. I. Aaronson, *Metall. Mater. Trans. A*, **17**, Iss. 8: 1385 (1986).
13. B. Ya. Lyubov, *Kineticheskaya Teoriya Fazovykh Prevrashcheniy* [Kinetic Theory of Phase Transitions] (Moscow: Metallurgy: 1969) (in Russian).
14. A. Vasilyev, *Proc. MS&T (2007, Detroit)*, p. 537.
15. P. A. Golikov, *Raschet Koeffitsienta Diffuzii Ugleroda v Stalyakh i Ego Prilozhenie v Modelirovanii Fazovykh Prevrashcheniy i Nauglerozhivaniya* [Calculation of Carbon Diffusion Coefficient in Steel and Its Application in the Simulation of Phase Transformations and Carburizing] (Thesis of Disser. for PhD Tech. Sci.) (St. Petersburg: Polytechnic University: 2013) (in Russian).
16. D. A. Mirzaev and K. Yu. Okishev, *Fazovyie i Strukturnyye Prevrashcheniya v Stalyakh: Sb. Nauch. Trudov* [Phase and Structural Transformations in Steels: The Collection of Scientific Works] (Magnitogorsk: 2002), p. 121 (in Russian).
17. M. C. Stefan, V. Bohemen, and J. Sietsma, *Int. J. Mater. Res.*, **99**, No. 7: 739 (2008).
18. D. Gaude-Fugarolas and P. J. Jacques, *ISIJ Int.*, **46**, No. 5: 712 (2006).
19. H. K. D. H. Bhadeshia, *Bainite in Steels* (London: The Institute of Materials: 1992).
20. S.-J. Lee and C. J. van Tyne, *Metall. Mater. Trans. A*, **43**, Iss. 2: 422 (2012).