

КИНЕТИКА БЕЙНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев

В работе [1] было показано, что специфические особенности строения пакетного мартенсита – иерархической структуры, где отдельные кристаллы рейки группируются в блоки и далее в пакеты – должны оказывать влияние на кинетику аустенит→мартенситного превращения. Бейнит, особенно в сплавах с низким содержанием углерода, также представляет собой сложно организованную пакетную структуру, поэтому можно ожидать, что подобные особенности должны наблюдаться и для него.

Кинетику превращения в мы описывали при помощи уравнения Аврами

$$f = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где f – доля превращения, t – время изотермической выдержки, а K и n – коэффициенты. Как показано в [1], для иерархической пакетной структуры показатель n должен уменьшаться в ходе превращения от 2 или 3 до 1.

На рис. 1, а приведены кинетические кривые образования бейнита в сплаве Fe–9% Cr, содержащем 0,09% С (09Х9) [2]. На рис. 1, б они, аналогично [1], представлены в двойном логарифмическом масштабе, что позволяет найти коэффициенты n и K :

$$\ln\left(-f_m \ln\left(1 - \frac{f}{f_m}\right)\right) = \ln K + n \ln t \quad (2)$$

(здесь f_m – предельная доля превращения при данной температуре). На графиках действительно наблюдается изменение наклона; значения коэффициентов n и K приведены в таблице.

В отличие от мартенситного, при бейнитном превращении скорость роста отдельного реечного кристалла имеет конечную величину. Тогда, например, для $n=2$ параметр K будет равен

$$K = k_1 I_n I_a V_p^2, \quad (3)$$

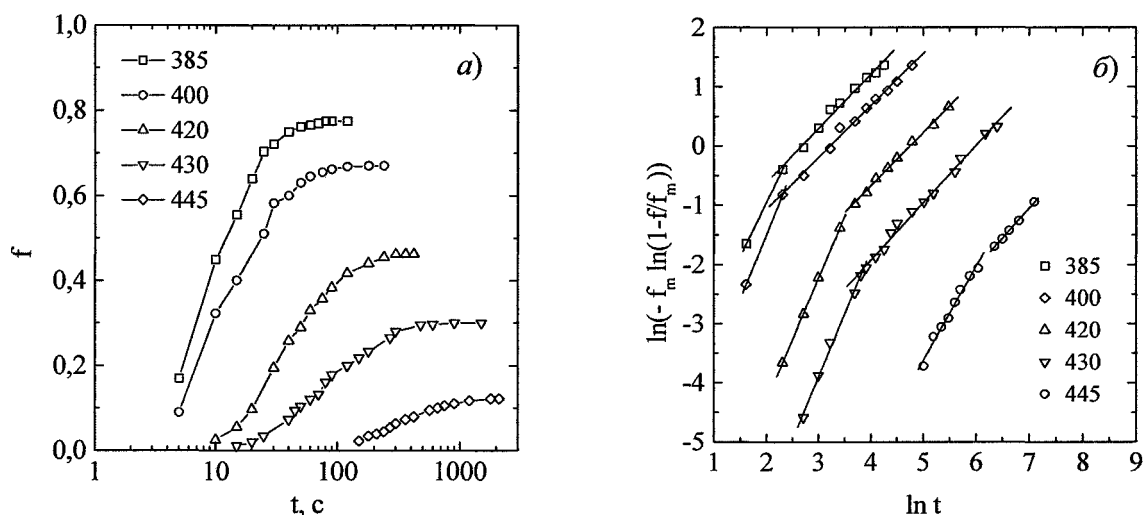


Рис. 1. Кинетические кривые образования бейнита в сплаве 09Х9: а – в линейном масштабе; б – в двойном логарифмическом масштабе. Температуры превращения (в °С) указаны на рисунке

Таблица 1

Значения предельной доли превращения f_m и коэффициентов n и $\ln K$ для сплава 09Х9 при различных температурах

Температура, °С	f_m	Значения коэффициентов в выражениях			
		(2)		(18)	
		n	$\ln K$	n	$\ln K$
385	0,775	1,81/0,91	-4,57/-2,44	2,20/1,00	-4,95/-2,40
400	0,67	2,19/0,88	-5,86/-2,82	2,19/1,00	-5,86/-3,04
420	0,462	2,08/0,90	-8,46/-4,27	2,08/1,00	-8,46/-4,61
430	0,30	2,13/0,97	-10,3/-5,81	2,13/1,00	-10,3/-5,91
445	0,122	1,59/1,01	-11,6/-8,10	2,00/1,00	-13,5/-8,01

Примечание: в числителе указаны значения на первом этапе превращения, в знаменателе – на втором этапе.

если автокаталитическое зарождение является более медленным процессом, чем рост рейки, и

$$K = k_2 I_n \omega_p I_p^2 \quad (4)$$

в противном случае. Здесь I_n – скорость независимого зарождения первых реек пакета; I_a – скорость автокаталитического зарождения элементов пакета; ω_p – скорость роста реечного кристалла в длину; I_p и V_p – его средняя длина и объем. Через k_1 и k_2 обозначены численные коэффициенты.

По поводу соотношения процессов зарождения и роста при бейнитном превращении в литературе встречаются разные мнения. По мнению Хиллerta [3], хотя рейки в макрокристалле и объединены автокаталитическим зарождением, но лимитирующим процессом является все же рост. Бхадешиа [4], напротив, полагает, что рост субъединиц происходит с большой скоростью, а кинетика превращения аустенит → бейнит лимитируется зарождением. Авторы данной работы считают, что обе точки зрения можно примирить, если, во-первых, для кинетического коэффициента K использовать формулу (3), отражающую эффект автокаталитического зарождения субъединиц бейнитной пластины [5, 6], а во-вторых, в гипотезе Бхадешиа учесть, что скорость зарождения зависит от вероятности перехода атома через межфазную границу ($P_+ - P_-$), где P_+ – вероятность присоединения атома к растущему зародышу, а P_- – вероятность обратного перехода [7]. Добавление атома к зародышу на площади d^2 вызывает увеличение объема на d^3 , то есть продвижение фронта превращения вперед на расстояние d , чему соответствует скорость

$$\omega = d(P_+ - P_-), \quad (5)$$

где d примерно равно межатомному расстоянию. Так как вероятность ($P_+ - P_-$) пропорциональна скорости роста, то скорость независимого и автокаталитического зарождения также должна быть пропорциональна скорости роста. Мы будем определять их следующим выражением:

$$I_n = (N_n/d)\omega \exp(-W/RT), \quad (6, a)$$

$$I_a = (N_a/d)\omega \exp(-(W-E)/RT), \quad (6, б)$$

где N_n и N_a – количество соответствующих потенциальных мест зарождения в единице объема, W – энергия активации зарождения, а величина E учитывает автокаталитический эффект.

Энергетический барьер зарождения в рамках теории Кауфмана–Коэна [8] можно записать как

$$W = W_0 - \beta \Delta G = \Phi - \beta(\Delta G - \Delta G_s), \quad (7)$$

где ΔG – изменение свободной энергии при образовании новой фазы, а ΔG_s – термодинамический стимул превращения при $T = T_s$, который отражает необходимость энергетических затрат для начала превращения. Хиллерт [9], приняв во внимание возможность обратных переходов атомов через границу, предложил заменить в (6) множитель $\exp(-W/RT)$ на $\beta \exp\left(-\frac{\Phi}{RT}\right) \cdot \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT}$.

Бейнитный феррит, образующийся в сталях, имеет, как правило, концентрацию углерода x_c^α более низкую, чем у исходного аустенита $x_c^\gamma = x_0$, причем $x_c^\alpha < x_c^\gamma \ll 1$, а содержание элементов замещения (например, хрома) в γ - и α -фазах остается неизменным. Изменение свободной энергии при образовании зародыша феррита в бинарном сплаве Fe–C определяется выражением

$$\Delta G = x_c^\alpha (\mu_c^\gamma - \mu_c^\alpha) + (1 - x_c^\alpha) (\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha), \quad (8)$$

где μ – химические потенциалы углерода и железа в γ - и α -фазе, которое в [3] было преобразовано к виду

$$\Delta G = G^\gamma(x_c^\gamma) - G^\alpha(x_c^\alpha) - (x_c^\gamma - x_c^\alpha) \frac{dG^\gamma}{dx_c^\gamma}. \quad (9)$$

Геометрический смысл выражения (9) иллюстрирует рис. 2. Все необходимые термодинамические данные для расчета ΔG приведены в [10].

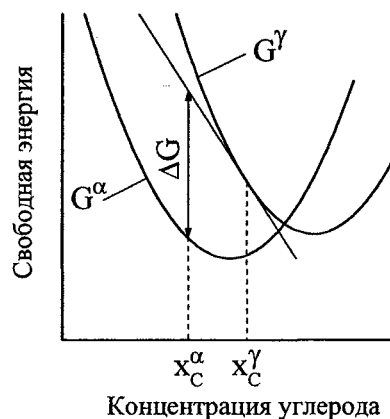


Рис. 2. Изменение молярной свободной энергии при зарождении α -фазы, концентрация которой отличается от концентрации γ -фазы (схема)

Рассчитанные зависимости свободной энергии зарождения α -фазы от концентрации углерода в α -зародыше имеют максимум, который соответствует очень низкой концентрации углерода. Во многих работах [11, 12] предполагается, что зародыш α -фазы имеет состав, отвечающий этому максимуму. Тогда

$$\Delta G \approx \Delta G_{Fe-C}^{\gamma-\alpha} - RTx_0. \quad (10)$$

Согласно гипотезе Хиллerta, зарождение α -фазы может произойти, если $\Delta G > \Delta G_s$. Если мы предполагаем, что в основе бейнитного превращения в стали лежит мартенситное превращение в безуглеродистом сплаве [13], то значение ΔG_s должно быть таким же, как и при мартенситном превращении в основе. Верхняя температурная граница образования бейнита T_s определяется условием $\Delta G = \Delta G_s$. Но если начало превращения в стали оценивается по разности свободных энергий γ - и α -фаз безуглеродистого сплава, то $(\Delta G_{Fe-C})_s = \Delta G_s + RT_s x_0$. Это выражение фактически означает, что верхняя

температурная граница бейнитного превращения линейно снижается по мере роста концентрации углерода, что экспериментально показано в [10]. Помимо множителя, связанного с энергетическим барьером зарождения, скорость зарождения, по нашему предположению, зависит от скорости роста через вероятность перехода атомов через межфазную границу (6).

Проблема диффузионного роста кристаллов α -фазы из аустенита была рассмотрена Б.Я. Любковым [7]. Образование феррита включает перестройку кристаллической решетки, которую формально можно описать как переход атомов железа через межфазную поверхность под влиянием разности химических потенциалов железа в двух фазах, и диффузионный отвод атомов углерода от границы раздела фаз:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_1}{RT} (\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha - \Delta G_s), \quad (И)$$

где r - радиус кривизны растущего кристалла; K_1 - коэффициент подвижности межфазной границы, а величина ΔG_s включает энергию искажений и энергию поверхности раздела.

С другой стороны, по Хиллерту, если скорость роста определяется диффузионным потоком углерода от межфазной границы в глубь аустенита в условиях локального равновесия атомов углерода на самой границе, то

$$\omega = \frac{D_c RT}{8\sigma \bar{V}_{Fe}} \frac{(x_c^{\gamma/\alpha} - x_0)^2}{x_0 - x_c^{\alpha/\gamma}}, \quad (12)$$

где $D_c = D_0 \exp(-U_c/RT)$ - коэффициент диффузии углерода в γ -фазе; σ - межфазная поверхностная энергия; \bar{V}_{Fe} - парциальный молярный объем железа в сплавах Fe-C.

Выравнивание скоростей роста, определенных соотношениями (11) и (12), происходит, на наш взгляд, благодаря установлению на межфазной границе таких поверхностных концентраций $x_c^{\gamma/\alpha}$ и $x_c^{\alpha/\gamma}$, при которых величина $(\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha - \Delta G_s)$ в уравнении (11) оказывается малой. Мы примем ее равной нулю. Для сильно разбавленных растворов

$$\begin{aligned} \mu_{Fe}^\gamma &= \mu_{Fe}^\gamma + RT \ln(1 - x_c^{\gamma/\alpha}) \approx \mu_{Fe}^\gamma - RT x_c^{\gamma/\alpha}; \\ \mu_{Fe}^\alpha &= \mu_{Fe}^\alpha + RT \ln(1 - x_c^{\alpha/\gamma}) \approx \mu_{Fe}^\alpha - RT x_c^{\alpha/\gamma}. \end{aligned} \quad (13)$$

Следовательно, в нашем приближении

$$x_c^{\gamma/\alpha} - x_c^{\alpha/\gamma} \approx x_c^{\gamma/\alpha} = \frac{\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha - \Delta G_s}{RT} = \frac{\Delta G_{Fe}^{\gamma-\alpha} - \Delta G_s}{RT}, \quad (14)$$

где $\Delta G_{Fe}^{\gamma-\alpha}$ - разность свободных энергий γ - и α -фаз чистого железа, которую следует заменить на $\Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha}$ для сплава Fe-9% Cr. Учет ΔG_s приводит к уменьшению $x_c^{\gamma/\alpha}$ по сравнению с равновесным значением; соответственно уменьшается и $x_c^{\alpha/\gamma}$. Если подставить выражение (14) в (12), то в числителе возникнет величина

$$\Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha} - \Delta G_s - RT x_0 = \Delta G_{Fe-Cr}^{\gamma-\alpha} - (\Delta G_{Fe-Cr})_s = \Delta G - \Delta G_s.$$

Знаменатель формулы (12) зависит от разности $x_0 - x_c^{\alpha/\gamma}$. Когда $x_0 \rightarrow x_c^{\alpha/\gamma}$, скорость роста должна неограниченно возрастать. Однако эксперименты с быстрым охлаждением сплавов Fe-9% Cr [14] свидетельствуют о том, что снижение концентрации углерода от 0,09 до 0,007% C еще не приводит к резкому увеличению критической скорости охлаждения, определяющейся скоростью роста, то есть для исследуемого сплава $x_0 \gg x_c^{\alpha/\gamma}$. Тогда с учетом (14)

$$\omega \approx \frac{D_0}{8\sigma \bar{V}_{Fe} x_0} \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^2}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U_c}{RT}\right). \quad (15)$$

В сущности, полученная формула отличается от аналогичной формулы для бездиффузионного роста степенью $(\Delta G - \Delta G_s)$.

Скорости зарождения (6) равны тогда с учетом поправки Хиллерта:

$$I_n = \frac{N_n \beta D_0}{8d\sigma \bar{V}_{Fe} x_0} \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^3}{(RT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi + U_c}{RT}\right), \quad (16, a)$$

$$I_a = \frac{N_a \beta D_0}{8d\sigma \bar{V}_{Fe} x_0} \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^3}{(RT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi + U_c - E}{RT}\right). \quad (16, б)$$

Обратим внимание на то, что третья степень свободной энергии возникла в выражениях (16) как произведение $(\Delta G - \Delta G_s)^2$, входящего в выражение для скорости диффузионного роста (а точнее, вероятности перехода атомов через межфазную границу), и $(\Delta G - \Delta G_s)$, входящего в энергетический барьер зарождения. Барьер зарождения при сдвиговых превращениях существенно зависит от плотности дефектов кристаллического строения и упругих напряжений в исходной фазе. Однако движущая сила диффузионного роста, по-видимому, не зависит (или зависит лишь в малой степени) от состояния превращающейся фазы. На это указывает хотя бы тот факт, что образование феррита, в отличие от бейнита и мартенсита, обычно доходит до конца, то есть до $f = 1$. Поэтому в более общем виде в выражениях (16) следует заменить $(\Delta G - \Delta G_s)^3$ на произведение $(\Delta G - \Delta G_s)^\varepsilon \cdot (\Delta G - \Delta G_s^0)^{3-\varepsilon}$, где ΔG_s^0 - термодинамический стимул начала превращения, который, как мы предполагаем, не зависит от количества накопленной фазы, а ΔG_s - термодинамический стимул зарождения, возрастающий с ростом f , так что $(\Delta G - \Delta G_s)$ определяется формулой (17). В рассмотренном выше случае $\varepsilon = 1$.

В [1] было сделано предположение, что термодинамический стимул ΔG_s возрастает в ходе превращения, так что разность $(\Delta G - \Delta G_s)$ уменьшается с ростом степени превращения f :

$$\Delta G - \Delta G_s = \lambda \ln \frac{1-f}{1-f_m} \quad (17)$$

и обращается в ноль при $f = f_m$. Подстановка этого выражения в формулы (6) позволяет найти взаимосвязь f и t : при $\varepsilon \neq 1$

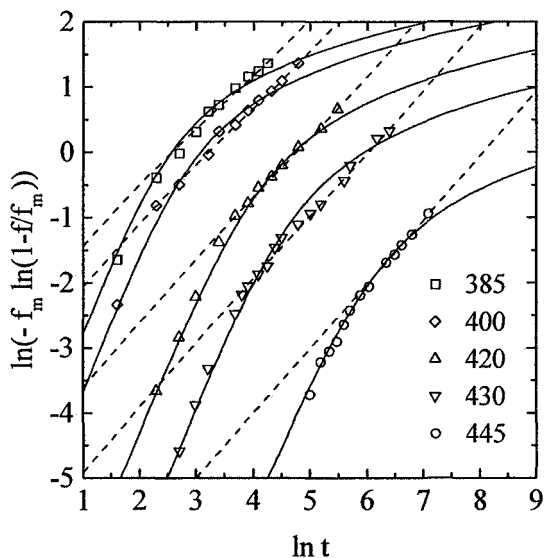


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (18) кинетических кривых образования бейнита. Сплошные линии – при $n \approx 2$, пунктирные линии – при $n \approx 1$

$$t = k_t \cdot \left[\frac{\ln \frac{1}{1-f_m}}{1-\varepsilon n} \left(1 - \left(\frac{\ln \frac{1-f}{1-f_m}}{\ln \frac{1}{1-f_m}} \right)^{1-\varepsilon n} \right) \right]^{1/n} \times \frac{(RT)^2}{(\Delta G - \Delta G_s^0)^3} \cdot \exp\left(+\frac{Q}{RT}\right), \quad (18, a)$$

а при $\varepsilon n = 1$

$$t = k_t \cdot \left[\ln(1-f_m) \cdot \ln \left(1 - \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f_m)} \right) \right]^{1/n} \times \frac{(RT)^2}{(\Delta G - \Delta G_s^0)^3} \cdot \exp\left(+\frac{Q}{RT}\right), \quad (18, б)$$

где Q - суммарная энергия активации превращения; k_t - постоянный коэффициент. Формулы (18) определяют развитие превращения во времени для любой фиксированной температуры.

На рис. 3 рассчитанные по уравнениям (18) кинетические кривые сравниваются с экспериментальными данными (при этом значения n и K были слегка скорректированы для улучшения согласия - см. таблицу).

Интересно, что теоретические кривые при $n \approx 2$ хорошо согласуются с экспериментом и для тех значений f , для которых мы видели второй участок с $n \approx 1$ на рис. 1, б, то есть эффект уменьшения термодинамического стимула должен приводить к такому же кажущемуся уменьшению n .

Отложив значения $\ln(K^{1/n} \cdot (RT)^2 / (\Delta G - \Delta G_s^0)^3)$ в зависимости от обратной температуры, можно определить по наклону графика энергию актива-

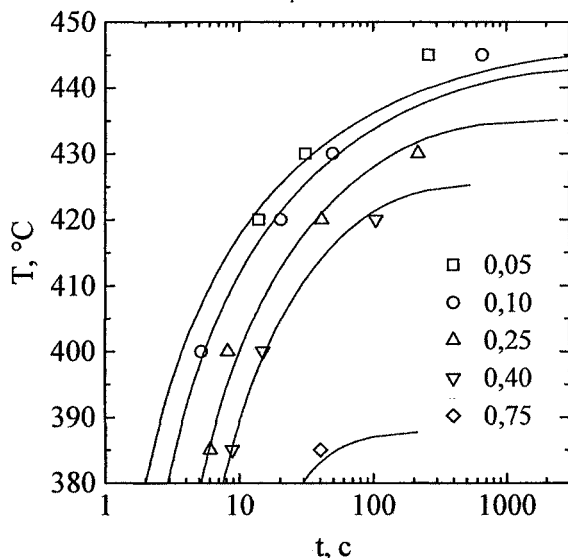


Рис. 4. S-образная диаграмма образования бейнита, рассчитанная по уравнениям (18), в сравнении с экспериментальными данными. Доли превращения указаны на графике

ции превращения Q . Найденная таким образом по значениям K из таблицы величина Q составила 85,3 кДж/моль.

Выражения (18) фактически описывают кинетическую диаграмму образования бейнита. На рис. 4 рассчитанная по (18) диаграмма сравнивается с экспериментальной (использованы следующие значения параметров: $k_t = 2 \cdot 10^{-6}$ с; $\varepsilon = 1$; $n = 2$; $Q = 85,3$ кДж/моль). Как видно, их согласие достаточно хорошее.

Таким образом, можно заключить, что подход, который мы предложили ранее для описания кинетики образования пакетного мартенсита, может быть использован и для бейнитного превращения.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-3549.2007.8 и грантом НШ-5965.2006.3.

Литература

1. Мирзаев, Д.А. Кинетическая теория образования пакетного мартенсита / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2007. - Вып. 9.- Мс 21. - С. 9-14.
2. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. III. Бейнитное превращение в сплаве Fe-9 %Cr / Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливцев, И.Л. Яковлева // ФММ. - 2000. - Т. 90, вып. 6. - С. 72-82.
3. Hillert, M. Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys / M. Hillert // Met. Trans. - 1975. - V.6A, N1. - P.5-19.
4. Bhadeshia, H.K.D.H. Bainite in Steels / H.K.D.H. Bhadeshia. - London: The Institute of Materials, 1992.-468 p.

5. Purely, G.R. *On the Nature of the Bainite Transformation in Steels* / G.R. Pur ay, M. Hillert // *Acta Met.* - 1984. - V. 32, N6.-P. 823-828.

6. *Formation of Bainite in Ferrous and Nonferrous Alloys Through Sympathetic Nucleation and Ledgewise Growth Mechanism* / H.-S. Fang, J.-J. Wang, Z.-G. Yang et a I. // *Met. and Mat. Trans.* - 1996. - V. 27A, N6.-P. 1535-1545.

7. Любое, Б.Я. *Кинетическая теория фазовых превращений* / Б.Я. Любое. - М.: Металлургия, 1969.-264 с.

8. Кауфман, Л. *Термодинамика и кинетика мартенситных превращений* / Л. Кауфман, М. Коэн // *Успехи физики металлов.*- М.: Металлургиздат, 1961. -Вып. IV. - С. 192-289.

9. Borgenstam, A. *Activation Energy for Isothermal Martensite in Iron Alloys* / A. Borgenstam, M. Hillert//*Acta Mat.* - 1997. - V. 45, N2. - P. 651-662.

10. Особенности мартенситного и бейнитного превращения в хромистых сталях / Д.А. Мирзаев, СЕ. Карзунов, В.М. Счастливец и др. // *ФММ.* - 1986. - Т. 62, вып. 2. - С. 318-327.

11. Bhadeshia, H.K.D.H. *Thermodynamic Analysis of Isothermal Transformation Diagrams* / H.K.D.H. Bhadeshia//*Metal Science.* - 1982. - V. 16, N3.-P. 159-165.

12. Hsu, T. Y. *Thermodynamics of the Bainitic Transformation in Fe-C Alloys* / T.Y. Hsu, Y. Mou // *Acta Met.* - 1984. - V. 32, N9.-P. 1469-1481.

13. Счастливец, В.М. *Структура термически обработанной стали* / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. - М.: Металлургия, 1994.-288 с.

14. Гамма-мгльфа превращение в низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr / Д.А. Мирзаев, СЕ. Карзунов, В.М. Счастливец и др. // *ФММ.* - 1986. - Т. 61, вып. 2. - С. 331-338.