

02.00.04  
0-504

На правах рукописи

Окишев Константин Юрьевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ АУСТЕНИТА  
В БЕЗУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 02.00.04 — «Физическая химия»

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Челябинск

2000

Диссертация выполнена на кафедре физического металловедения и физики твёрдого тела Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель — профессор, доктор физико-математических наук Мирзаев Джалал Аминулович.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор физико-математических наук Пушин В.Г.;

профессор, доктор физико-математических наук Бескакчко В.П.

Ведущая организация — Челябинский государственный университет.

Защита состоится 20 декабря 2000 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета; тел. (3512) 39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2000 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Б.Р.Гельчинский

Актуальность проблемы. Известно, что фазовые превращения в стали играют решающую роль при её термической обработке. В связи с этим их изучение имеет два аспекта: теоретический и чисто практический. Теоретический аспект предполагает создание моделей распада  $\gamma$ -фазы как частных случаев обобщённой теории фазовых превращений. С позиций физической химии мартенситное и бейнитное превращения аустенита отражают поведение сильно неравновесной системы, испытывающей фазовый переход. В практическом аспекте необходимо реалистично рассчитывать С-образные диаграммы распада  $\gamma$ -фазы, на основе которых назначаются режимы термической обработки конкретных изделий.

За прошедшие десятилетия работами металловедов, металлофизиков и физико-химиков мира был заложен фундамент теории превращения переохлаждённого аустенита, выяснены качественные кинетические законы, кристаллическая структура и структурные формы продуктов превращения и т.п., накоплен огромный экспериментальный материал. Однако необходимо признать, что, несмотря на это, мы до сих пор не можем надёжно рассчитать ни кинетические кривые превращения при различных температурах, ни С-образные (TTT) диаграммы распада аустенита даже простейших сплавов.

В кинетической теории Б.Я.Любова энергия активации превращения является суммой энергии активации зарождения  $W = 16\pi\sigma^3/3\Delta g^2$ , где  $\Delta g$  — удельная разность свободных энергий фаз, и энергии активации  $U$  перехода атомов через межфазную границу. При использовании этой теории для описания С-образных диаграмм легированных сталей приходится принимать столь сильное уменьшение межфазной энергии  $\sigma$  с понижением температуры, что величина энергии активации зарождения фактически остаётся постоянной. В связи с этим появляются сомнения, применима ли классическая модель зарождения для описания кинетики распада аустенита.

Необходимость расчёта диаграмм превращения аустенита как в силу его практической важности, так и в качестве серьёзного критерия правильности теоретических представлений, была понята давно. Но предпринимавшиеся попытки были малоуспешны по ряду причин. Среди них можно назвать в первую очередь недостаточно критический подход к уравнению Колмогорова, в котором, как считалось, время всегда имеет показатель степени 4, либо наоборот, отказ от рассмотрения всего хода превращения и приписывание чрезмерно важной роли инкубационному периоду, который отождествлялся с периодом нестационарности зарождения. В действительности, как свидетельствуют данные ряда отечественных и зарубежных работ, время может входить в уравнение Аврами — Колмогорова в различных степенях, не обязательно равных 4 и даже не обязательно постоянных.

Особую сложность представляют превращения, происходящие в нижней температурной области: бейнитное и мартенситное. Из-за большого отклонения

от равновесия и специфической формы релаксационных процессов эти превращения имеют ряд особенностей, важнейшей из которых с кинетической точки зрения является феномен незавершённой реакции, то есть остановка изотермического превращения до полного исчезновения исходной фазы и продолжение его лишь с понижением температуры. Имеется ряд теорий, объясняющих это явление. Большинство отечественных учёных со времён работ Г.В.Курдюмова, О.П.Максимовой, Я.М.Головчинера, М.Е.Блантера (1950-60-е гг.) связывают незавершённость превращения с изменением состояния  $\gamma$ -фазы. Между тем существующая кинетическая модель Пати — Коэна для изотермического мартенситного превращения основана на принципиально иной гипотезе о поглощении зародышей растущей  $\alpha$ -фазой. Связь кинетики со специфическими особенностями пакетной структуры продуктов этих превращений не анализировалась вообще.

Во многих случаях изучение превращений в изотермических условиях затруднено, поэтому исследования проводятся в процессе охлаждения. Связь кинетики процессов в тех и других условиях изучается с 1930-х годов. Однако чёткой количественной теории, которая позволяла бы определять параметры уравнения Аврами по зависимости температуры начала превращения от скорости охлаждения (и наоборот) пока не создано. Нет и надёжных методик пересчёта изотермических диаграмм распада аустенита в термокинетические.

Целью данной работы является попытка отчасти заполнить указанные пробелы в кинетической теории превращений в сплавах железа и разработать методики расчёта диаграмм изотермического распада аустенита для ряда простых безуглеродистых сплавов.

**Задачи исследования.** В работе поставлены следующие задачи.

1. Детальный анализ экспериментальных кинетических характеристик (показателя степени  $n$  в уравнении Аврами, температурной зависимости энергии активации, влияния содержания углерода и т.п.) при образовании феррита в «классическом» сплаве Fe-9%Cr. Построение кинетической модели распада аустенита и в её рамках расчёт С-образных диаграмм образования феррита в указанном сплаве при различных содержаниях углерода.

2. Построение формальной кинетической теории образования бейнита и массивного мартенсита с учётом их пакетной структуры в двух вариантах: независимого зарождения реек, блоков и пакетов и последовательного зарождения слоёв реек.

3. Дополнительный учёт в развивающихся моделях незавершённости превращения. Построение общей теории и её использование для описания изотермического мартенситного превращения в сплавах Fe-15%Ni и бейнитного превращения в сплавах Fe-9%Cr с различным содержанием углерода. Расчёты на основе построенной теории кинетических кривых и С-образных диаграмм образования мартенсита и бейнита в этих сплавах.

4. Разработка методики определения параметра  $n$  по зависимости температуры начала превращения от скорости непрерывного охлаждения. Расчёт термо-кинетических диаграмм образования феррита в сплавах Fe-9%Cr различной чистоты исходя из созданной модели изотермической кинетики.

**Методы исследования.** Для анализа были использованы экспериментальные данные о кинетике превращений в некоторых безуглеродистых сплавах железа, полученные в основном на кафедре физического металловедения и физики твёрдого тела ЮУрГУ<sup>1</sup>, частично дополненные собственными исследованиями, а также взятые из литературы. Исследования в основном проводились в изотермических условиях при помощи магнитометра системы Д.С.Штейнберга. Расчёчная часть работы выполнена на персональном компьютере.

**Результаты.** На основании проведённых исследований были получены следующие новые научные результаты, которые выносятся на защиту.

1. На основе анализа экспериментальных данных для ряда сплавов показано, что величины коэффициентов уравнения Аврами практически всегда меняются в ходе превращения. Для нормального превращения это связывается с исчерпанием мест зарождения (по Кану), для мартенситного и бейнитного — также с особенностями их структуры и сильным торможением превращения вследствие изменения состояния аустенита.

2. Обнаружено отсутствие зависимости энергии активации образования феррита в сплавах Fe-9%Cr различной чистоты от степени превращения и температуры. Сделан вывод, что работа зарождения в этих сплавах мала по сравнению с энергией активации перехода атомов через межфазную границу. С ростом концентрации углерода энергия активации значительно повышается при одновременном уменьшении кинетической константы.

3. Разработана теория, связывающая особенности строения пакетных структур (мартенсита и бейнита) с кинетикой их образования в двух вариантах: последовательного и независимого зарождения элементов структуры (блоков и реек). Теория предсказывает изменение показателя степени в уравнении Аврами от 2 или 3 в начале превращения к 1 в конце его.

4. Разработана теория изотермической кинетики мартенситной, а также бейнитной реакции, предполагающая, в отличие от теории Пати — Коэна, что остановка превращения наступает вследствие изменения состояния аустенита и уменьшения по этой причине термодинамического стимула превращения.

5. На основе разработанных теорий предложена методика, позволяющая рассчитывать С-образные диаграммы распада аустенита по нормальной, бейнитной и мартенситной ступеням в рассмотренных сплавах, хорошо согласующиеся с экспериментальными.

<sup>1</sup> Автор выражает признательность Д.А.Мирзаеву, С.Е.Карзунову, А.И.Баеву и В.М.Умовой за предоставленные результаты.

**6.** Разработана теория влияния скорости охлаждения на температуру начала нормального превращения в рамках правила аддитивности при различных типах кинетики и различных способах регистрации. На основе этой теории можно определять величину показателя  $n$  в уравнении Аврами по результатам экспериментов в условиях непрерывного охлаждения. Теория даёт согласие с экспериментом, в том числе позволяет теоретически рассчитать термокинетические диаграммы образования феррита в сплавах Fe-9%Cr.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на Международной конференции по мартенситу памяти Г.В.Курдюмова «KUMICOM'99» (Москва, 1999); Первой Уральской школе-семинаре металловедов-молодых учёных (Екатеринбург, 1999); XV Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Екатеринбург, 2000); ежегодных научно-технических конференциях Южно-Уральского государственного университета (Челябинск, 1998, 1999, 2000 г.).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 14 работ в виде статей и тезисов докладов.

**Объём работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, общих выводов, списка литературы. Работа содержит 182 страницы, в том числе 37 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 168 наименований.

## 1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования производились на сплавах Fe-9%Cr и Fe-15...16%Ni лабораторной выплавки. Магнитометрические исследования кинетики изотермического превращения осуществлялись на магнитометре Д.С.Штейнберга. Математические расчёты производились на персональном компьютере.

## 2. КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТА В СПЛАВАХ Fe-9%Cr

На диаграмме состояния Fe-Cr вблизи концентрации 9%Cr соприкасаются граничные линии  $\gamma/\gamma+a$  и  $a/a+\gamma$ , то есть исчезает двухфазная область. Образование  $\alpha$ -фазы в таком сплаве может осуществляться только по бездиффузионному механизму, поэтому сплавы Fe-9%Cr являются хорошей моделью для изучения бездиффузионных превращений, и им был посвящён целый ряд исследований (Коган и Энтин, 1951; Блантер и Машков, 1959; Би и Хоникомб, 1978). Наряду с данными этих работ мы использовали результаты собственных исследований на сплавах с содержанием углерода от 0,007 до 0,09%C.

Для фазового перехода, изотермическая кинетика которого подчиняется уравнению Аврами

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

где  $f$  — доля превращённого объёма в момент  $t$ , коэффициенты  $K$  и  $n$  можно определить, отложив экспериментальные данные в осях  $y = \ln(-\ln(1-f))$ ,  $x = \ln t$ .

Оказалось, что такие графики почти для всех сплавов имеют два линейных участка, то есть значение  $n$  меняется от 4 до 1 или 2...3 (рис. 1). В соответствии с теорией Кана, это вызвано исчерпанием мест зарождения по границам зерна. В таком случае до исчерпания коэффициент  $K$  пропорционален скоростям зарождения  $I$  и роста  $\omega$  ( $K = k_0 I \omega^3$ ), а после него — только скорости роста ( $K = k_0 \omega^n$ ).

Скорость бездиффузионного роста

$$\omega = M_0 \cdot \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta G$  — молярная разность свободных энергий фаз,  $\Delta G_s$  — сила сопротивления движению межфазной границы,  $U$  — энергия активации,  $M_0$  — постоянный ко-

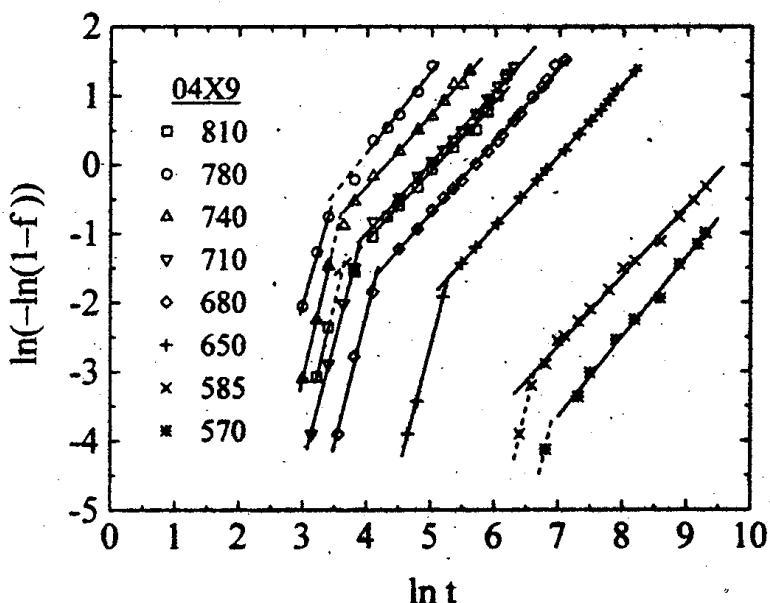


Рис. 1. Кинетические кривые образования феррита в сплаве Fe-9,24%Cr-0,04%С. Температуры превращения указаны на рисунке

эффективен. Величина  $\Delta G_s$  равна значению  $\Delta G$  при температуре  $T_s$  — верхней асимптоте С-образной кривой. Выражение для скорости зарождения аналогично, однако к  $U$  добавляется работа зарождения  $W$ . Для определения энергии активации мы построили графики зависимостей  $\ln\left(\frac{t(f)}{(-\ln(1-f))^{1/n}} \cdot \frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s}\right)$  от  $1/T$

для  $f=0,01$  (0,05) и  $f=0,50$ . Во всех случаях они оказались почти линейными и параллельными друг другу, хотя согласно классической теории зарождения  $W$  очень сильно зависит от температуры:

$$W = \frac{16\pi\sigma^3}{3Ag^2} \cdot N_0, \quad (3)$$

где  $\sigma$  — межфазное поверхностное натяжение,  $N_0$  — число Авогадро. Поэтому можно заключить, что для исследованных сплавов  $W \ll U$ , либо  $W = \text{const}$ . Тогда уравнение С-образной кривой

$$t(f) = C_t \cdot (-\ln(1-f))^{1/n} \cdot \frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s} \cdot \exp\left(+\frac{U}{RT}\right). \quad (4)$$

На основании этого уравнения нами были рассчитаны С-образные кривые образования феррита. Для всех сплавов они хорошо совпадали с экспериментальными (рис. 2), но только если для каждой доли превращения использовалось соответствующее реальное значение  $n$ .

Найденные значения  $U$  обнаружили очень сильную зависимость от содержания углерода в сплаве. При  $\sim 0,007\%$ С энергия активации равнялась  $210\ldots 230$  кДж/моль, а при  $0,05\ldots 0,09\%$ С около  $350$  кДж/моль. Одной из возможных причин этого может быть смена режима превращения с бездиффузационного на диффузионный. Расчет диаграммы параправновесия ( $\text{Fe}+9,3\%\text{Cr}$ )-С в рамках теорий регулярных растворов и центрального атома не позволил однозначно определить, все ли исследованные сплавы находятся при температурах образования феррита в двухфазной области.

Можно показать, что для диффузионного режима роста теория Зинера-Хиллерта при  $x_0 \gg x^{\alpha/\gamma}$  приводит к выражению

$$\omega \approx \text{const} \cdot \frac{(\Delta G - \Delta G_s)^2}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (5)$$

(ср. уравнение (2)). Поэтому мы рассмотрели более общий случай, когда  $(\Delta G - \Delta G_s)$  входит в выражение для  $\omega$  в некоторой произвольной степени. Оказалось, что выражения типа (4) позволяют и тогда описать экспериментальную С-

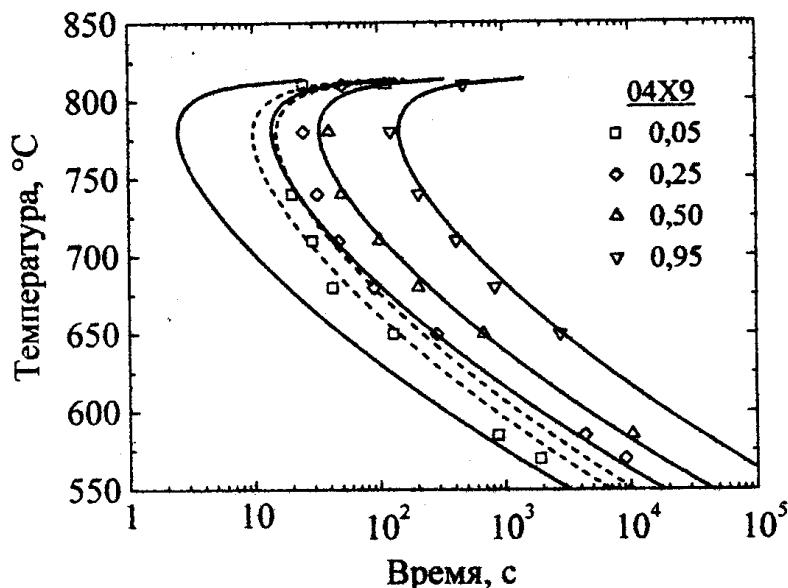


Рис. 2. Расчтная С-образная кривая образования феррита в сплаве Fe-9,24%Cr-0,04%С. Точки — экспериментальные данные. Сплошные линии — при  $n=4$ ;  $U=292$  кДж/моль;  $C_t=5,43 \cdot 10^{-16}$  с; пунктирные линии — при  $n=1$ ;  $U=312$  кДж/моль;  $C_t=1,29 \cdot 10^{-16}$  с.  $T_s=815^\circ\text{C}$ . Степени превращения указаны на рисунке

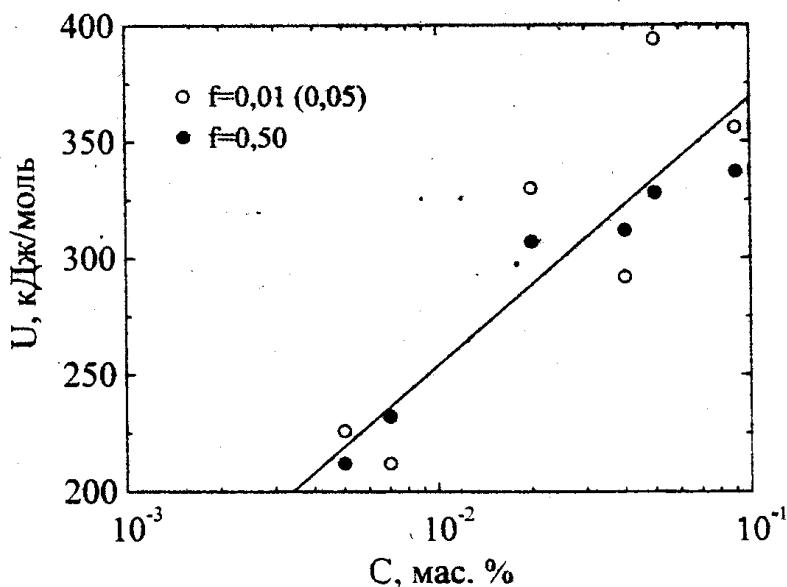


Рис. 3. Зависимость энергии активации образования феррита от содержания углерода в сплавах Fe-9%Cr

образную диаграмму; однако при этом с возрастанием степени ( $\Delta G - \Delta G_s$ ) приходится принимать все большие значения энергии активации. Поэтому смена режима превращения, даже если она происходит, не может объяснить наблюдавшегося увеличения  $U$  с концентрацией углерода. Причины этого явления остаются пока неясными. Можно предположить, что оно связано с выделением карбидов хрома на межфазной границе, поскольку для их образования нужна диффузия как углерода, так и хрома.

### 3. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПАКЕТНОГО МАРТЕНСИТА И БЕЙНИТА

Для анализа в основном использовали экспериментальные данные по кинетике образования изотермического мартенсита в сплавах Fe-15...16%Ni и бейнита в сплавах Fe-9%Cr. Уравнение Аврами (1) можно формально обобщить для не завершающихся полностью фазовых превращений:

$$f_m \ln \left( 1 - \frac{f}{f_m} \right) = -Kt^n, \quad (6)$$

где  $f_m$  — предельная доля превращения при данной температуре. Важной особенностью уравнения (6) является то, что при малых  $f$  оно, как и (1), переходит в  $f \sim Kt^n$ ; тем самым предполагается, что остановку превращения вызывают факторы, появляющиеся только в ходе него.

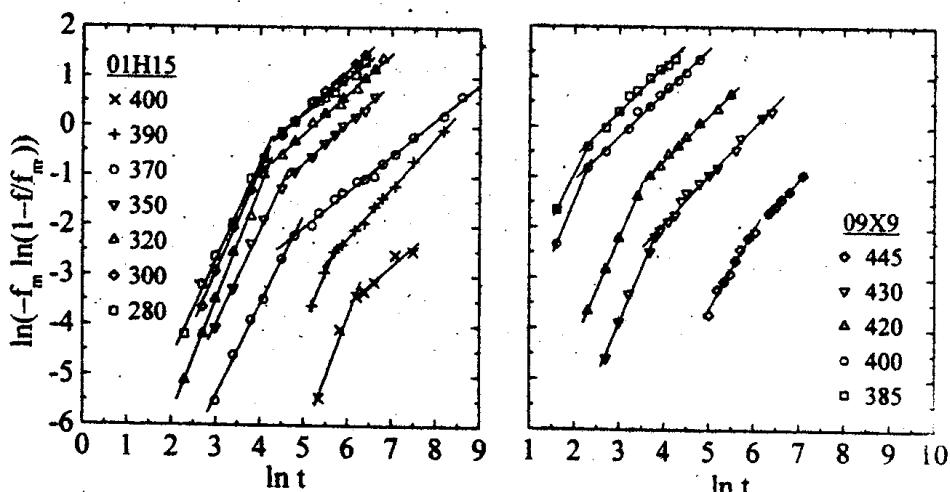


Рис. 4. Кинетические кривые образования мартенсита в сплаве Fe-14,95%Ni (менее 0,01%С) и бейнита в сплаве Fe-9,38%Cr-0,09%С. Температуры превращения указаны на рисунках

На графиках в двойных логарифмических координатах (рис. 4), как и для феррита, наблюдался излом и смена значения  $n$  от 1,5...2,5 до 1 и менее. Поскольку на первой стадии  $n$  не равно четырём, то теория Кана в традиционном виде неприменима. Сделаны два предположения о возможных причинах этой особенности: 1) связь с особенностями пакетной структуры; 2) более сильное торможение превращения, чем согласно выражению (6).

### 3.1. Учёт структуры пакета

Строению пакетного мартенсита посвящено много исследований. Тем не менее связь специфических особенностей этой структуры с кинетикой её образования теоретически не анализировалась. По мнению А.Мардера (1969), И.Тамуры (1979) и др., рейки в пакете безуглеродистого мартенсита объединяются в промежуточные образования — «блоки». Возможно, что в сталях блоки вырождаются в слои реек (М.А.Штремель, 1990). Наблюдались два способа формирования пакета: автокаталитическое зарождение реек на некотором расстоянии друг от друга с постепенным заполнением объёма пакета и последовательное зарождение реек одна возле другой.

При независимом зарождении необходимо учитывать конечное время роста каждой рейки. Образование первой рейки пакета «запускает» процесс автокаталитического зарождения первых реек блоков, а те, в свою очередь, — процесс зарождения отдельных реек. Тогда доля превращения в блоке, пакете и во всём зерне аустенита (то есть в образце) будут равны:

$$f_6(t) = 1 - \exp(-I_p V_p t), \quad (7)$$

$$f_n(t) = 1 - \exp\left(-I_6 V_6 \left(t - \frac{1}{I_p V_p} (1 - \exp(-I_p V_p t))\right)\right), \quad (8)$$

$$f(t) = 1 - \exp\left(-I_n V_n \left(t - \frac{\eta^{-\eta} \exp(\eta)}{I_p V_p} (\Gamma(\eta, \eta \exp(-I_p V_p)) - \Gamma(\eta, \eta))\right)\right), \quad (9)$$

где  $I_p$ ,  $I_6$ ,  $I_n$  и  $V_p$ ,  $V_6$ ,  $V_n$  — скорости зарождения и объёмы рейки, блока и пакета. Скорость роста рейки мы считаем бесконечно большой. В такой модели скорости зарождения и объёмы структурных единиц оказываются связанными между собой:

$$\frac{I_6 V_6}{I_p V_p} = \frac{2}{\pi} = \eta; \quad \frac{I_n V_n}{I_p V_p} = 0,3860. \quad (10)$$

При малых  $t$  функции (8) и (9) приближаются к

$$f_n(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{I_6 V_6 \cdot I_p V_p}{2} \cdot t^2\right) = 1 - \exp\left(-0,3183(I_p V_p)^2 \cdot t^2\right), \quad (11)$$

$$f(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{I_n V_n \cdot I_6 V_6 \cdot I_p V_p}{6} \cdot t^3\right) = 1 - \exp\left(-0,04096(I_p V_p)^3 \cdot t^3\right), \quad (12)$$

а при больших  $t$

$$f_n(t) \approx 1 - \exp(-I_6 V_6 t) = 1 - \exp(-0,6366 \cdot I_p V_p \cdot t), \quad (13)$$

$$f(t) \approx 1 - \exp(-I_n V_n t) = 1 - \exp(-0,3860 \cdot I_p V_p \cdot t), \quad (14)$$

то есть должен наблюдаться переход от  $n=3$  (если в составе пакета есть блоки) или  $n=2$  (если их нет) к  $n=1$ .

В модели последовательного зарождения слоёв реек также вводятся скорости зарождения пакетов, слоёв и реек  $I_n, I_c, I_p$ , а также время между двумя последовательными моментами зарождения реек и слоёв:

$$t_p^{\text{обр}} = \frac{l_p}{\omega_p} + \frac{1}{I_p V_p}; \quad t_c^{\text{обр}} = \frac{l_p}{\omega_p} + \frac{1}{I_c V_p}. \quad (15)$$

Скорости роста слоя в ширину и пакета в высоту

$$\bar{\omega}_c^y = \frac{b_p}{t_p^{\text{обр}}}; \quad \bar{\omega}_n^z = \frac{h_p}{t_c^{\text{обр}}}. \quad (16)$$

Здесь  $l_p, b_p, h_p$  и  $\omega_p$  — длина, ширина и высота рейки и скорость её роста. В итоге для доли превращения (кроме самых малых времён) получается выражение

$$f \approx 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} I_n \bar{\omega}_n^z l_p^2 t^2\right), \quad (17)$$

то есть  $n=1$ . Но значение  $n=1$  также можно получить, если считать, что пакеты зарождаются преимущественно по границам зерна. Тогда на поздних стадиях превращения вместо (17) будет справедливо

$$f = 1 - \exp\left(-N \frac{3}{D_3} l_p^2 \bar{\omega}_n^z t\right), \quad (18)$$

где  $D_3$  — диаметр зерна,  $N$  — число зародышей на единицу его поверхности.

Таким образом, специфическое строение пакета действительно может быть ответственным за переход от  $n=2$  или  $3$  к  $n=1$ .

### 3.2. Учёт незавершённости превращения

Существующая модель изотермической кинетики мартенситного превращения Пати-Коэна связывает незавершённость реакции с поглощением зародышей образующимися кристаллами мартенсита. Однако в отечественном металловедении более распространена иная точка зрения: причиной остановки превращения является происходящее в ходе него изменение состояния исходной фазы (накопления дефектов кристаллического строения и упругих напряжений и т.п.). По Э.И.Эстрину, полная разность свободных энергий исходной и мартенситной фаз в расчёте на 1 моль

$$\Delta G_{\text{полн}} = -\Delta G + \Delta G_s, \quad (19)$$

где  $\Delta G$  — разность химических свободных энергий  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, а  $\Delta G_s$  — термодинамический стимул превращения. Количество возникающих искажений пропорционально образовавшемуся количеству мартенсита, но они накапливаются в исходной фазе, доля которой в каждый момент времени равна  $(1-f)$ , поэтому можно приблизённо записать

$$\Delta G_s \approx \Delta G_s^0 - \lambda \int_0^f \frac{df}{1-f} = \Delta G_s^0 - \lambda \ln(1-f), \quad (20)$$

где  $\lambda$  — константа. Термодинамический стимул начала превращения определяет положение мартенситной точки:  $\Delta G(T_m) = \Delta G_s^0$ . Предельное количество мартенсита, образующееся при данной температуре, определяется выражением

$$f_m = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G - \Delta G_s^0}{\lambda}\right), \quad (21)$$

аналогичным известному эмпирическому уравнению Койстинена — Марбургера. Сопоставление с экспериментальными данными показало, что для рассматриваемых в работе сплавов зависимость (21) действительно выполняется. Тогда окончательно можно записать

$$\Delta G_{\text{полн}} = -\lambda \ln \frac{1-f}{1-f_m}. \quad (22)$$

Чтобы получить уравнение кинетики реакции, продифференцируем уравнение Аврами (1) по времени:

$$\frac{df}{dt} = n k_0 I^n (1-f) \cdot t^{n-1}. \quad (23)$$

Вид зависимости  $f(t)$  определяется характером зависимости скорости зарождения  $I$  от  $f$ , то есть от  $\Delta G_{\text{полн}}$ .

Согласно теории Фишера, Холломона и Тарнбалла,

$$I = Nv \exp\left(-\frac{W}{RT}\right), \quad (24)$$

где  $W = \text{const}/\Delta g^4$ ,  $N$  — число мест зарождения в единице объёма,  $v$  — частота колебаний атомов. Подстановка этого выражения в (23) и интегрирование в пределах от 0 до  $f$  приводит к выражению, которое даёт значительно более сильное торможение превращения, чем это наблюдается в действительности.

В теории Кауфмана — Коэна  $W = W_0 - a \cdot \Delta g$ , где  $W_0$  и  $a$  — константы. Поскольку образование изотермического мартенсита в рассматриваемых сплавах идёт при температурах выше комнатной, то к показателю экспоненты в (24) следует добавить слагаемое  $-U/RT$ . Однако расчёт на основе известных термодинамических функций сплавов Fe-Ni показывает, что получить на основе этого выражения С-образную кривую в этих сплавах нельзя. Боргенстам и Хиллерт (1997) усовершенствовали теорию зарождения мартенсита, учтя возможность обратных переходов атомов через межфазную границу, и получили в итоге

$$I = Nva \cdot \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{RT}\right) \quad (25)$$

(ср. уравнение (2)). Интегрирование (23) в этом приближении даёт

$$\frac{\ln \frac{1}{1-f_m}}{1-n} \cdot \left( 1 - \left( \frac{\ln \frac{1-f}{1-f_m}}{\ln \frac{1}{1-f_m}} \right)^{1-n} \right) = k_0 I_0^n t^n \text{ при } n \neq 1, \quad (26a)$$

$$\ln(1-f_m) \cdot \ln \left( 1 - \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f_m)} \right) = k_0 I_0 t \text{ при } n=1, \quad (26b)$$

где  $I_0$  — скорость зарождения в момент  $t=0$ . Выразив отсюда время  $t$ , можно рассчитать кинетические кривые превращения при различных температурах и диаграмму изотермического превращения аустенита в мартенсит. Результаты расчёта приведены на рис. 5 и 6. К сожалению, форма выражения (26a) такова, что непосредственно определить с его помощью параметры  $n$  и  $K = k_0 I_0^n$  из набора экспериментальных данных не удается, и их приходится подбирать так, чтобы обеспечить наилучшее согласие с экспериментальными данными. При этом необходимо считать, что  $n$  меняется в ходе превращения, как это следует из предложенной теории образования пакетных структур.

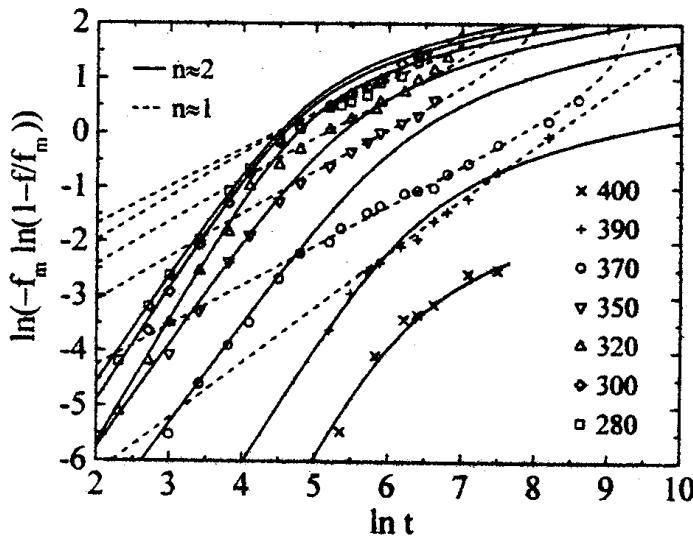


Рис. 5. Расчёты кинетические кривые образования изотермического мартенсита в сплаве Fe-14,95%Ni. Точки — экспериментальные данные. Сплошные линии — расчёт при  $n \approx 2$ , пунктирные линии — при  $n \approx 1$ . Температуры превращения указаны на рисунке

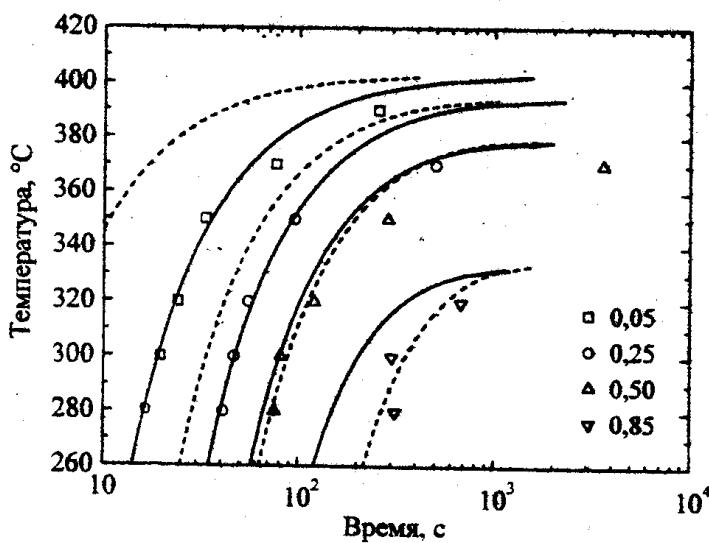


Рис. 6. Расчёты изотермическая диаграмма образования мартенсита в сплаве Fe-14,95%Ni. Точки — экспериментальные данные. Сплошные линии — при  $n=2$ ;  $C_t=2,7$  с; пунктирные — при  $n=1$ ;  $C_t=3,6$  с.  $T_s=405$  °С;  $\lambda=242$  Дж/моль;  $\Phi=7$  кДж/моль. Степени превращения указаны на рисунке

Можно дополнить уточнить теорию путём учёта уменьшения размера реек в ходе превращения. Если размер реек определяется средним размером не-превращённых участков аустенита, то вместо (26) мы получим при  $n \neq 1$

$$\frac{\ln \frac{1}{1-f_m}}{1-n-\xi \ln \frac{1}{1-f_m}} \cdot \left( 1 - (1-f)^{-\frac{n}{n-\xi}} \cdot \left( \frac{\ln \frac{1-f}{1-f_m}}{\ln \frac{1}{1-f_m}} \right)^{1-n} \right) = k_0 I_0^n t^n, \quad (27)$$

где  $\xi$  — геометрический параметр структуры. Выражение (27) в позволило описать полную кинетическую кривую для сплава Fe-15%Ni при постоянном значении  $n$ , однако при этом приходится допускать, что  $\xi=0,4\dots,4$ , в то время как из определения этой величины следует, что  $\xi \geq 7,5$ .

### 3.3. Кинетика бейнитного превращения

До сих пор остаётся не до конца выясненным, каково соотношение при бейнитном превращении, с одной стороны, процессов диффузии углерода и бездиффузионной перестройки решётки, а с другой — процессов зарождения субъединиц (реек) и их роста, а также какие из этих факторов лимитируют скорость реакции. Поэтому мы приняли две гипотезы, отчасти примиряющие эти точки зрения. Во-первых, было сделано предположение, что скорость зарождения пропорциональна вероятности перехода атома через межфазную границу, а тем самым и скорости роста. Во-вторых, что перераспределение углерода между фазами происходит лишь до достижения такой разности концентраций, которая обеспечивает движущую силу, необходимую для бездиффузионного перемещения границы. Иными словами, процесс мартенситной перестройки решётки задаёт термодинамические условия превращения, а скорость роста определяется процессами диффузии. Скорость диффузионного роста приближённо описывается выражением (5).

Поскольку вероятность диффузионного перехода атомов через межфазную границу, в отличие от энергетического барьера зарождения при сдвиговых превращениях, почти не зависит от состояния исходной фазы, то в итоге вместо (25) мы получили для скорости зарождения выражение

$$I \sim \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} \cdot \frac{(\Delta G - \Delta G^0)^2}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (28)$$

где  $Q = \Phi + U_C$ ;  $U_C$  — энергия активации диффузии углерода. Общая кинетика превращения, как и в случае мартенсита, описывается выражениями (26).

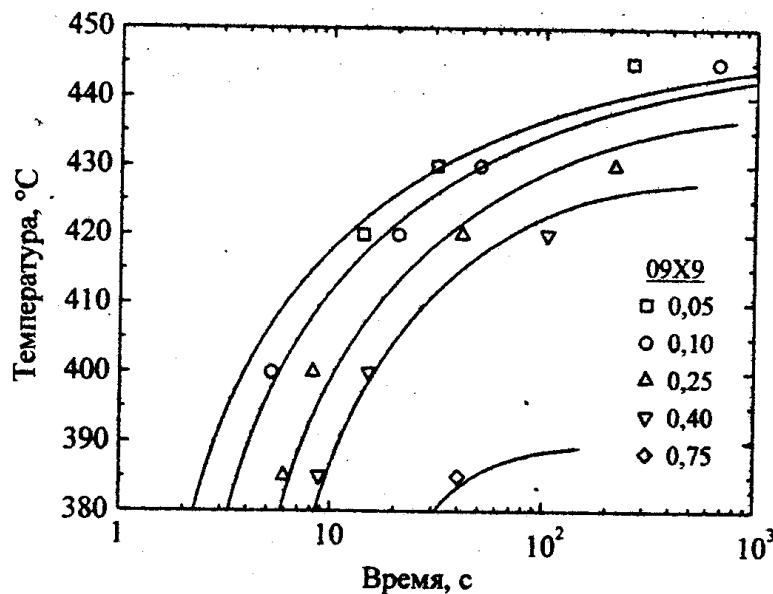


Рис. 7. Расчёчная изотермическая диаграмма образования бейнита в сплаве Fe-9,38%Cr-0,09%C. Точки — экспериментальные данные.  $C_t=1,5 \cdot 10^{-7}$  с;  $\epsilon=1$ ;  $n=2$ ;  $Q=100$  кДж/моль. Степени превращения указаны на рисунке

На основе полученных уравнений удалось описать кинетические кривые образования бейнита в сплаве Fe-9%Cr-0,09%С и рассчитать изотермическую диаграмму превращения (рис. 7), хорошо согласующуюся с экспериментальными данными. При этом остались сомнения, действительно ли в ходе превращения происходит смена показателя  $n$ , как это следует из разработанной теории формирования пакетных структур.

#### 4. КИНЕТИКА НОРМАЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Во многих случаях, в особенности для быстропротекающих превращений, кинетика изучается в условиях непрерывного охлаждения. Связь кинетики в изотермических условиях и при непрерывном охлаждении обычно описывается правилом аддитивности Шейля — Штейнберга

$$\int_0^{(f)} \frac{dt}{t_b(f, T)} = 1, \quad (29)$$

где  $t(f)$  и  $t_0(f, T)$  — время достижения степени превращения  $f$  при непрерывном охлаждении и при постоянной температуре  $T$ . Если выразить  $t_0$  из уравнения Аврами (1), то при постоянной скорости охлаждения  $v_{\text{окл}}$

$$v_{\text{окл}} = \left( -\ln(1-f) \right)^{-1/n} \cdot \int_0^{\Delta T(f)} K^{1/n} \cdot d\Delta T \quad (30)$$

или

$$v_{\text{окл}} = \left( \frac{n \cdot (1-f)}{-df/dT} \cdot K^{1/n} \cdot \left( \int_0^{\Delta T(f)} K^{1/n} \cdot d\Delta T \right)^{n-1} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (31)$$

где  $\Delta T$  — переохлаждение относительно температуры равновесия фаз.

Температура начала превращения на практике фиксируется по одному из двух способов: 1) по моменту достижения определённой скорости превращения  $-df/dT = \phi$ , (дилатометрия, термический анализ); 2) по моменту достижения определённой степени превращения  $f_s$  (магнитометрия). В результате интегрирования выражений (30) и (31) можно получить, что при небольших переохлаждениях для нормального превращения, как диффузионного, так и бездиффузионного, протекающего по механизму зарождения и роста,

$$v_{\text{окл}} = C_v \cdot \Delta T_{\text{окл}}^m \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{\Delta T_{\text{окл}}^2}\right), \quad (32)$$

где  $m = 4 - (3/n)$  при регистрации по скорости превращения и  $m = 4$  при регистрации по степени превращения. В случае раннего исчерпания зарождения

$$v_{\text{окл}} = C_v \cdot \Delta T_{\text{окл}}^m, \quad (33)$$

где  $m = 2 - (1/n)$  при регистрации по скорости превращения и  $m = 2$  при регистрации по степени превращения;  $C_v$  и  $\alpha$  — константы.

Оказалось, что экспериментальные данные для железа, содержащего 0,001...0,04%С, а также некоторых его сплавов, подчиняются зависимости (33) при  $m=1,0...2,2$ . Это говорит либо о том, что исчерпание мест зарождения происходит уже на самых ранних стадиях, либо что работа зарождения  $W = \text{const}$ . К аналогичному выводу мы пришли и при рассмотрении кинетики изотермического образования феррита в сплавах Fe-9%Cr разной чистоты.

Поскольку нами были определены коэффициенты зависимости (4) для ряда сплавов Fe-9%Cr различной чистоты, то на основании разработанной теории можно рассчитать термокинетические диаграммы распада аустенита в этих сплавах. Такой расчёт был нами проведён в двух вариантах: по (33) и путём непосред-

ственного численного интегрирования выражений (30) и (31). При небольших перехлаждениях обе зависимости совпадают. Наблюдается неплохое согласие с имеющимися экспериментальными данными.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ИТОГИ РАБОТЫ

1. На примере ряда безуглеродистых сплавов железа (Fe-9%Cr, Fe-15%Ni и др.) различной чистоты показано, что кинетика изотермического превращения аустенита в феррит, бейнит и мартенсит подчиняется уравнению Колмогорова — Аврами, однако коэффициенты этого уравнения, как правило, меняются в ходе превращения. Для образования феррита это явление объяснено исчерпанием мест зарождения (по Кану), для бейнита и мартенсита — особенностями их пакетной структуры и самоторможением превращения.

2. Показано, что для описания кинетики образования феррита в сплавах Fe-9%Cr различной чистоты применимо простое выражение с постоянной величиной энергии активации U:

$$t(f) = C_1 \left( -\ln(1-f) \right)^{1/n} \cdot \frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s} \cdot \exp\left( +\frac{U}{RT} \right),$$

где  $t(f)$  — время достижения степени превращения  $f$ ,  $\Delta G$  — молярная разность свободных энергий  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз,  $\Delta G_s$  — термодинамический стимул начала превращения, отражающий сопротивление материнской фазы движению межфазной границы, Т — абсолютная температура,  $C_1$  — кинетическая константа. Постоянство энергии активации превращения означает, что в рассматриваемых сплавах работа зарождения либо мала по сравнению с энергией активации перехода атомов через межфазную границу, либо почти не зависит от температуры. Тем самым ставится под сомнение применимость классической теории зарождения к образованию феррита в этих сплавах.

3. На основе приведённого уравнения разработана методика, позволившая теоретически рассчитать диаграммы изотермического превращения аустенита в феррит в ряде сплавов Fe-9%Cr различной чистоты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

4. Установлено значительное (от 210...230 до 350...400 кДж/моль) увеличение энергии активации U с повышением концентрации углерода в сплавах Fe-9%Cr от нескольких тысячных до нескольких сотых долей процента при одновременном уменьшении кинетической константы  $C_1$ . Показано, что смена режима превращения с бездиффузационного на диффузионный не может объяснить этого факта. Наиболее вероятным объяснением является выделение карбидов хрома на межфазной границе.

5. Проанализирована связь иерархического строения пакетных структур — бейнита и пакетного мартенсита — с кинетикой их образования. Рассмотрены два варианта зарождения рек и блоков в пакете: независимое (вдали друг от друга) и последовательное. В первом случае теория предсказывает изменение показателя степени  $n$  в уравнении Аврами от  $n=3$  или 2 на начальных стадиях превращения к  $n=1$  на поздних стадиях, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

6. Разработана кинетическая теория мартенситного превращения, связывающая, в отличие от теории Пати — Коэна, остановку превращения в изотермических условиях с изменением состояния исходной фазы по мере образования мартенсита и уменьшения по этой причине термодинамического стимула превращения. Получено уравнение изотермической кинетики реакции.

7. Указанная теория модифицирована применительно к образованию бейнита. При этом предполагалось, что роль диффузии углерода сводится к обеспечению на межфазной границе термодинамического стимула, необходимого для роста кристалла  $\alpha$ -фазы.

8. На основе разработанных теорий предложена методика расчёта С-образных диаграмм изотермического мартенситного и бейнитного превращений. Методика показала хорошее согласие с экспериментальными результатами для сплавов Fe-15%Ni и Fe-9%Cr.

9. В рамках правила аддитивности выяснена связь температуры начала  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения в неизотермических условиях со скоростью охлаждения  $v_{\text{окл}}$  для различных типов кинетики нормального превращения. Расчёт сделан для двух различных способов регистрации начала превращения: по моменту достижения определённой степени превращения или его определённой скорости. Теория предсказывает для большинства случаев зависимость вида

$$v_{\text{окл}} = C_v \cdot \Delta T_{\text{окл}}^m,$$

где  $\Delta T_{\text{окл}}$  — переохлаждение относительно равновесной температуры,  $C_v$  и  $m$  — постоянные коэффициенты. Коэффициент  $m$  связан с показателем  $n$  в уравнении Аврами, что позволяет находить величину последнего по данным экспериментов в условиях быстрого охлаждения.

10. Анализ экспериментальных данных для железа разной степени чистоты и некоторых сплавов подтвердил применимость теории. Соблюдение приведённой выше зависимости говорит о том, что работа зарождения не играет существенной роли в кинетике превращения либо является константой. Кроме того, на основе проведённого теоретического анализа рассчитаны термокинетические диаграммы образования феррита в сплавах Fe-9%Cr различной чистоты, соглашающиеся с экспериментальными результатами.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. , Мирзоев А.А., Яковлева И.Л. Влияние скорости охлаждения на температуру полиморфного превращения в железе. Теория и эксперимент / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, В.М.Счастливцев и др. // Физика металлов и металловедение. — 1998. — Т. 86. — Вып. 3. — С. 123-136.
2. Превращение аустенита в феррит в «классическом» сплаве Fe-9%Cr. Анализ литературных данных / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, В.М.Счастливцев и др. // Известия Челябинского научного центра. — 1998. — Вып. 2. — С. 27-32. ([http://www.sci.irc.ac.ru/news/1998\\_2/2-3-1.pdf](http://www.sci.irc.ac.ru/news/1998_2/2-3-1.pdf))
3. Превращение аустенита в феррит в «классическом» сплаве Fe-9%Cr. Собственные исследования / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, В.М.Счастливцев и др. // Известия Челябинского научного центра. — 1998. — Вып. 2. — С. 33-38. ([http://www.sci.irc.ac.ru/news/1998\\_2/2-3-2.pdf](http://www.sci.irc.ac.ru/news/1998_2/2-3-2.pdf))
4. Кинетические закономерности образования феррита из аустенита сплавов Fe-9%Cr различной чистоты по примесям внедрения / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, В.М.Счастливцев и др. // Физика металлов и металловедение. — 1998. — Т. 86. — Вып. 6. — С. 90-105.
5. D.A.Mirzayev, V.M.Schastlivtsev, I.L.Yakovleva, K.Yu.Okishev. Kinetics of the Isothermal Ferrite and Bainite Formation in Fe-9%Cr Alloys of Various Purity // Kurdyumov Memorial International Conference on Martensite KUMICOM'99. Abstracts. — Moscow, 1999. — Pr.21-22.
6. Кинетическая теория влияния скорости охлаждения на температуру начала фазового превращения / Д.А.Мирзаев, К.Ю.Окишев, В.М.Счастливцев и др. // Известия Челябинского научного центра. — 1999. — Вып. 1. — С. 19-25. ([http://www.sci.irc.ac.ru/news/1999\\_1/99-1-4-2.pdf](http://www.sci.irc.ac.ru/news/1999_1/99-1-4-2.pdf))
7. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А. Превращение аустенита в феррит в безуглеродистых сплавах Fe-9%Cr // Первая Уральская школа-семинар металловедов-молодых учёных. — Екатеринбург: УГТУ, 1999. — С. 66-68.
8. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Окишев К.Ю., Яковлева И.Л. Закономерности образования феррита из гамма-фазы в безуглеродистых сплавах Fe-9%Cr // XV Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов». Тезисы докладов. — Екатеринбург, 2000. — С. 61.
9. Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю. Кинетика изотермического образования феррита в сплавах Fe-9%Cr различной чистоты // Материаловедение. — 2000. — № 1. — С. 39-42.
10. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. О неоднозначности математического описания С-образных диаграмм образования фер-

рита в сплавах Fe-9%Cr // Известия Челябинского научного центра. — 2000. — Вып. 2. — С. 50-54. ([http://www.sci.urg.ac.ru/news/2000\\_2/2000\\_2\\_4\\_5.pdf](http://www.sci.urg.ac.ru/news/2000_2/2000_2_4_5.pdf))

11. Яковлева И.Л., Мирзаев Д.А., Счастливцев В.М., Окишев К.Ю., Умова В.М. Кинетика образования феррита в низкоуглеродистом сплаве Fe-9%Cr // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2000. — № 9. — С. 6-10.

12. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. I. Учёт структуры пакета // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 90. — Вып. 5. — С. 52-62.

13. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. II. Учёт незавершённости превращения // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 90. — Вып. 5. — С. 63-71.

14. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита. III. Бейнитное превращение в сплаве Fe-9%Cr // Физика металлов и металловедение. — 2000. — Т. 90. — Вып. 6. — С.

*дипл*

Окишев Константин Юрьевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ АУСТЕНИТА  
В БЕЗУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 02.00.04 — «Физическая химия»

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Издательство Южно-Уральского государственного  
университета

---

ИД № 00200 от 28.09.1999. Подписано в печать 10.11.2000. Формат 60×84 1/16.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 80 экз. Заказ 443/465.

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.