Общероссийский математический портал

Б. И. Бертяев, Об особенностях аустенитного превращения в углеродистых сталях при ускоренном и лазерном нагреве, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2000, выпуск 9, 103–108

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu35>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.89.56.158

26 апреля 2023 г., 15:27:18

Б.И. Бертяев**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ АУСТЕНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ ПРИ УСКОРЕННОМ И ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ**

Проведен теоретический анализ влияния скорости нагрева v_n на скорость реакции $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения. Показано, что энергия активации процесса существенно зависит от температуры реакции. При скоростях нагрева до $v_n = 10^6$ °C/с скорость перемещения межзеренной границы может составлять $\approx 13,4$ см/с, что может служить эффективным каналом для ускоренного массопереноса.

В настоящий момент имеются значительные расхождения в интерпретации закономерностей кинетики образования аустенита в углеродистых сталях при ускоренном нагреве. В основном это относится к начальной стадии $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения и механизму образования γ - фазы.

Экспериментально установлено, что $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращение в углеродистых сталях протекает в некотором интервале температур, что свидетельствует о разворачивании процесса во времени (изотермический нагрев) и по температуре (неизотермический нагрев). Предельные точки интервала, соответствующие началу и концу превращения, называются критическими точками. С ростом скорости нагрева v_n этот интервал смещается в область более высоких температур.

В трактовке этого обстоятельства используются в основном две точки зрения на механизм $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения, получившие названия диффузионной и бездиффузионной [1].

Согласно первой точке зрения на начальном этапе происходит насыщение α - фазы углеродом до равновесного значения ($\sim 0,8\%$), а затем образование γ - фазы. Благодаря ускоренному нагреву углерод не успевает раствориться в α - фазе и температура реакции смещается вверх в соответствии с диаграммой Fe - C. Местом образования центра γ - фазы считается феррит (α - фаза). Однако экспериментальная проверка этого предположения показывает, что значительно насыщения α - фазы углеродом не происходит. С другой стороны скорость диффузии атомов углерода достаточно высока, чтобы лимитировать реакцию $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения.

Согласно второй точке зрения на начальном этапе происходит $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращение без углерода. Диффузия углерода протекает в γ - фазе и считается вторичным процессом. Делается вывод о невозможности сместить или подавить превращение с увеличением скорости нагрева. Низкую температуру реакции (720°C против 910°C) объясняют аналогией между перлитно-аустенитным превращением и контактным плавлением [2].

Эта гипотеза содержит в себе ряд недостатков. Во-первых, отрицается влияние концентрации углерода на температуру $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения. Для сплава железа с углеродом это означает наличие только двух критических температур - 910°C (нет контакта с перлитом) и 720°C (есть контакт с перлитом). Промежуточные температуры исключаются, и участок GP диаграммы Fe - C теряет всякий смысл.

Во-вторых, отрицается смещение температуры начала аустенитного превращения (около 5% γ - фазы) и допускается смещение по температуре 10 и более процентов [2] аустенитной фазы. Но если допустить смещение 10% аустенита, то что мешает смещаться 3÷5% аустенита? И в том, и в другом случаях требуется некоторое конечное время, идущее на образование некоторой начальной доли аустенита в объеме образца. Тем не менее в работе [2] полагается, что термин “инструментальное начало” или критическая температура вряд ли применим только на том основании, что разным скоростям нагрева началу площадки может соответствовать разная степень превращения.

По мнению автора, необоснованно связывать критическую температуру или “инструментальное начало” с определенной одинаковой для этой температуры степенью превращения. Разумно допустить, что начальная степень превращения сама является функцией от степени перегрева. Конечность времени перестройки атомов в γ - фазу ведет к смещению температуры процесса, а перегрев системы увеличивает долю атомов, участвующих в образовании γ - фазы. Поясним это следующим формальным рассуждением.

В расчетах степени ξ превращения опираются на уравнение вида [3]

$$\xi = 1 - e^{-\beta \int_0^t J dt \left(\int_0^t V dt \right)^3}, \quad (1)$$

где t - время процесса; J и V - скорости зарождения и роста центров новой фазы; β - параметр, учитывающий геометрию центра. Кинетические величины J и V являются функциями температуры. Перегрев системы на несколько градусов может на порядок и более увеличивать J и V . В результате экспонента в уравнении (1) должна быстро затухать, а начальная степень превращения должна стремиться к единице. Физически это оправдано, так как перегрев системы увеличивает подвижность атомов и облегчает их перестройку в γ - фазу. Формально этому может соответствовать снижение энергии активации U_0 , с которого стартует реакция $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения. Данная работа посвящена теоретическому анализу влияния скорости нагрева на величину U_0 и скорость развития $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения при лазерных скоростях нагрева.

Влияние скорости нагрева на величину энергии активации зарождения γ - фазы в железе и углеродистой стали

Теоретический анализ роста зерна аустенита в углеродистой стали при ускоренном нагреве, выполненный в работе [4], показал, что при фиксированной скорости нагрева v_n энергия активации роста U зерна растет по мере развития процесса. Однако с ростом v_n наблюдается тенденция снижения U . Можно показать, что такое снижение U обусловлено снижением энергии активации зарождения U_0 .

С этой целью воспользуемся зависимостью вида [5]

$$U_0 = R \cdot T_{An} \ln \frac{c}{\tau_0 v_n}, \quad (2)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, $c=32$ - параметр размерности температуры; T_{An} - температура начала аустенитного превращения. Экспериментальная зависимость T_{An} от v_n позволяет рассчитать U_0 .

В таблю 1 представлены результаты экспериментальных измерений T_{An} от v_n для стали У8А в отожженном состоянии, взятые из [6]. По данным табл. 1 и уравнению (2) проведен расчет U_0 (T_{An}). Данные расчета представлены на рис.1.

Таблица 1

Данные измерений смещения T_{An} от v_n на стали У8А

v_n , (град/с)	20	100	300	700	1700
T_{an} , (°C)	760	780	800	820	840

Расчет показывает, что перегрев стали снижает U_0 . В интервале температур от 740°C до 780°C снижение U_0 на один градус составляет $\varepsilon_{0\alpha \rightarrow \gamma}^{cm} = \frac{\Delta U_0}{\Delta T_{An}} = -240 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$. Снижение U_0

Р и с.1. Зависимость $U_0(T_{An})$ при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении

при перегревах ускоряет зарождение центров γ - фазы. Оценим время образования такого центра при лазерном нагреве в импульсном режиме. Для этого необходимо знать температуру реакции и соответствующую величину U_0 . Аппроксимируем кривую (см. рис.1) линейной функцией вида

$$U_0(T_{An}) = U_0 + \bar{\varepsilon}_0 \cdot \Delta T_{An}, \quad (3)$$

где $U_0 = 195$ кДж/моль; $\bar{\varepsilon}_0 \approx -140$ Дж/(моль·град) - среднее значение убывающей U_0 при перегреве на один градус.

При $v_n = 10^6$ град/с перегрев может составить около 410° , что соответствует $T_{An} \approx 1150^\circ\text{C} = 1423\text{K}$ [5]. Из (3) следует, что $U_0 = 137,6$ кДж/моль, тогда время

$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0}{R \cdot T_{AH}}$ образования центра γ - фазы составит около $1,12 \cdot 10^{-8}$ с, что более чем на 4 порядка превосходит аналогичные величины при температурах, близких к равновесным ($4 \div 7 \cdot 10^{-4}$ с [5]).

Смещение критической температуры $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ наблюдается и у железа [6]. Однако эффект здесь выражен слабее, что объясняется более сильной зависимостью U_{0Fe} от $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$. Действительно, при нагреве железа со скоростью $v_n \sim 1$ град/с и $T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 910^\circ\text{C} = 1183^\circ\text{K}$ из уравнения (2) следует, что $U_0^{Fe} = 252,7$ кДж/моль. При нагреве железа со скоростью 10^4 град/с перегрев α - фазы может составлять около $70 \div 80^\circ\text{C}$. Из уравнения (2) следует, что энергия активации зарождения γ - фазы в этом случае составит $197,1$ кДж/моль. Следовательно, изменение U_{0Fe} при перегреве на один градус составит

$$\varepsilon_{0 \text{ Fe } \alpha \rightarrow \gamma} = \frac{\Delta U_{0Fe}}{\Delta T_{\alpha \rightarrow \gamma}} = -790 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}},$$

что в 3 раза превосходит аналогичную величину на стали У8А.

Расчет показывает, что энергия активации U_{0Fe} при полиморфном превращении превосходит U_0 в углеродистой стали при равновесных температурах на величину, соответствующую энергии активации диффузии атомов углерода в α - фазе [7]. При этом U_{0Fe} согласуется с величиной энергии активации самодиффузии атомов Fe в α - фазе. Известно, что углерод снижает температуру реакции и величину энергии активации $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения. Данные расчета дают основание считать, что перестройка решетки в углеродистых сталях происходит в присутствии углерода.

Отметим еще одно обстоятельство, вытекающее из проведенного теоретического анализа. Расчет показывает, что при скорости нагрева $6,7 \cdot 10^3$ град/с температура T_{AH} в углеродистой стали достигает температуры полиморфного превращения. При таком режиме нагрева следует ожидать два независимых канала превращения: образование высокоуглеродистого аустенита и полиморфное превращение. Скорости таких реакций будут различны. В результате следует ожидать сильно неоднородный аустенит. Это обстоятельство находит экспериментальное подтверждение. В работе [8] показано, что при нагреве со скоростями выше 10^3 град/с в дозвтектоидных сталях наблюдается превращение каждой структурной составляющей независимо друг от друга: перлит переходит в аустенит, феррит претерпевает полиморфное превращение.

В рамках релаксационных представлений можно показать, что снижение энергии активации имеет место и при распаде аустенитной фазы в результате охлаждения. В табл. 2 представлены данные о скорости зарождения α -фазы в зависимости от температуры $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ реакции.

Рассматривая скорость зарождения центра α -фазы (или частоту появления зародыша) как величину, обратную времени τ образования центра, согласно [5] провели расчет значений τ в зависимости от $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$. Данные расчета представлены в табл.2.

Таблица 2

Скорость зарождения и расчетное время образования τ центра α -фазы в зависимости от температуры реакции

$T_{\gamma \rightarrow \alpha}, ^\circ\text{C}$	$I, (\text{мм}^3 \cdot \text{с})^{-1}$	$\tau, \text{с}$
645÷635	$3 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
615÷610	$1,3 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
595÷590	$2,7 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
575÷570	$7 \cdot 10^3$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
555÷550	$32 \cdot 10^3$	$3,12 \cdot 10^{-5}$
535÷530	$55,5 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
515÷510	$27 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
500	$25 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-5}$

По значению τ и величине критической температуры $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$, соответствующей началу распада аустенита, рассчитывалась энергия активации $U_{0\alpha \rightarrow \gamma}$. Данные расчета $U_{0\alpha \rightarrow \gamma}$ в зависимости

от степени переохлаждения $\Delta T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ представлены на рис.2. Как показывает расчет, снижение $U_{0\gamma \rightarrow \alpha}$ при переохлаждении на градус составляет $\varepsilon_{0\text{ CT}} = 544 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$. Максимальное

Р и с.2 Зависимость энергии активации активации зарождения α -фазы от степени переохлаждения при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении

значение энергии активации $U_{0\gamma \rightarrow \alpha} = 221,4 \text{ кДж/моль}$ достигается при равновесной температуре (710°C или 983°K). При этом время τ образования центра α - фазы составит $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Минимальное значение $U_{0\gamma \rightarrow \alpha} = 130 \text{ кДж/моль}$ достигается при температуре $530 \div 535^\circ\text{C}$, которая соответствует точке поворота термокинетической кривой распада аустенита. По величине $U_{0\gamma \rightarrow \alpha}$ согласуется с энергией активации диффузии атомов углерода в γ - фазе ($Q = 125,5 \div 135 \text{ кДж/моль}$ [1,7]). На рис.2 видно, что дальнейшее снижение температуры не влияет на величину $U_{0\gamma \rightarrow \alpha}$. Причина стабилизации энергии активации $U_{0\gamma \rightarrow \alpha}$ пока неясна. Возможно углерод начинает лимитировать скорость реакции распада аустенитной фазы как на стадии зарождения, так и на стадии роста.

Интересно еще одно обстоятельство, вытекающее из результатов теоретического анализа. Сопоставляя величины $\varepsilon_{0\text{ CT}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$, $\varepsilon_{0\text{ Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$, $\varepsilon_{0\text{ CT}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, можно заметить, что разность $\varepsilon_{0\text{ CT}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ и $\varepsilon_{0\text{ Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ равна $\varepsilon_{0\text{ CT}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$. В то же время эта разность согласуется с величиной запасенной упругой энергии, обусловленной кристаллографическими особенностями фазовых переходов при нагреве и охлаждении [3].

Оценка скорости роста аустенитного зерна и влияние размера зерна на механические свойства зоны закалки при лазерных скоростях нагрева

Оценка скорости роста $V = \frac{dr}{dt}$ зерна аустенита и его размеров при лазерных скоростях нагрева была выполнена в работе [4]. Однако расчет проводился при условии, что энергия активации U_0 фиксирована и не зависит от степени перегрева $T_{\text{ан}}$. Здесь приведен расчет V и размера зерна L с учетом этого обстоятельства.

Если в точке $T_k = T_{\text{АН}}$ сформировался центр γ - фазы, то развитие реакции определяется скоростью роста V [4]:

$$V = \frac{\lambda}{\tau}, \quad (4)$$

где λ - ширина области перестройки; τ - время перестройки атомов комплекса.

Размер зерна L можно определить выражением [4]

$$L = \int^{\Delta t} \frac{\lambda}{\tau} dt, \quad (5)$$

где Δt - время эволюции центра γ - фазы. Время Δt находится из зависимости [4,6]

$$\Delta t = \frac{c^*}{v_n^*}, \quad (6)$$

где $c^*=55$ - параметр размерности температуры, а v_n^* - скорость нагрева в интервале превращения - в 2 – 3 раза меньше v_n в силу эндотермичности реакции. Пренебрегая скрытой теплотой превращения ($v_n \cong v_n^*$, что допустимо) и полагая $V = \text{const}$, из (6) и (5) получим

$$L = \frac{\lambda}{\tau} \frac{c^*}{v_n}. \quad (7)$$

Оценим L и V для двух режимов нагрева: $v_n = 1$ град/с и $v_n = 10^6$ град/с. Полагая $\lambda = (1 \div 1,5) \cdot 10^{-7}$ см и $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ с [5], из (4) и (7) получим $V = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ см/с, $L = 110 \div 165$ мкм. Для второго режима нагрева (импульсный лазерный нагрев) $\tau = 1,12 \cdot 10^{-8}$ с. Подставляя в (7), получим $V = 8,9 \div 13,4$ см/с, $L = 4,86 \div 7,3$ мкм, что хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями размера аустенитного зерна [9,10].

Расчет показывает, что скорость роста при импульсном лазерном нагреве более чем на четыре порядка превосходит V при $v_n \approx 1$ град/с и согласуется с наблюдаемыми скоростями диффузии, например, атомов углерода [9,10]. Однако несмотря на высокую скорость протекания $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения, зерно аустенита измельчается всего в 22÷23 раза. С другой стороны, известно, что более двадцатипятикратного измельчения зерна получить не удастся. Поэтому нецелесообразно уходить в область более короткого импульса с целью дальнейшего измельчения структуры закалки.

Исследования закаленного слоя в углеродистых сталях после действия лазерного излучения показали, что предел текучести σ_T и микротвердость H_B значительно превосходят аналогичные величины при традиционных видах термообработки.

Одной из причин высоких механических свойств может быть высокая дисперсность аустенита, в пределах которого образуется структура закалки. Чтобы оценить σ_T и H_B после лазерного нагрева воспользуемся известным соотношением Петча-Холла $\sigma_T \sim H_B \sim L^{-\frac{1}{2}}$ и данными расчета. В результате 22 – 23 кратного измельчения структуры следует ожидать возрастания σ_T и H_B в 4,73 раза. Если принять, что в незакаленных углеродистых сталях исходные значения σ_T и H_B составляют $(21,5 \div 45) \cdot 10^7$ Н/м² и $(13,48 \div 29,53) \cdot 10^8$ Н/м² [7], то после лазерной закалки ожидаемые значения σ_T и H_B составят $(10,17 \div 21,3) \cdot 10^8$ Н/м² и $(6,38 \div 13,97) \cdot 10^9$ Н/м² соответственно. Так, например, лазерная закалка углеродистых сталей позволяет получить $H_B = (11,76 \div 13,73) \cdot 10^9$ Н/м² [9,10].

Опираясь на релаксационные представления, можно оценить величину энергии активации к концу превращения, если принять, что время полного превращения Δt равно времени релаксации на самой медленной стадии процесса, т.е. $\Delta t = \tau^*$. Представив τ^* в виде

$$\tau^* = \tau_0 \exp \frac{U_0}{R \cdot T_{\text{AK}}}, \quad (8)$$

где T_{AK} - температура конца превращения, и используя (6), при $v_n \approx 1$ град/с получим $U^* = 289 \div 295,7$ кДж/моль, что соответствует энергии активации самодиффузии атомов Fe в γ - фазе [7]. При этом скорость роста центра γ - фазы составляет около $2,5 \cdot 10^{-9}$ см/с, т.е. пренебрежимо малую величину.

Таким образом, теоретический анализ $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения при скоростном нагреве, выполненный в данной работе и в работах [4,5] дает основание утверждать следующее.

1. Скорость нагрева $\approx 10^6$ град/с, скорее всего, является предельной при закалке сталей.
2. Углерод не ограничивает реакцию $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения. В противном случае снижение концентрации C в зоне перестройки (а не в α - фазе) приводило бы к росту U_0 , в пределе равной энергии активации полиморфного превращения (без углерода) в железе. В таком случае трудно было бы рассчитывать на ускорение процесса $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения при перегревах.
3. Расчеты показывают, что высокие механические свойства зоны закалки вполне можно объяснить диспергированием структуры.
4. Процесс $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения носит явно релаксационную природу, что отражает неравновесный характер процесса. Поэтому кажутся сомнительными попытки описать реальный механизм $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения в рамках термодинамических принципов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железо-углеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982.
2. Залкин В.М. МиТОМ. О некоторых фундаментальных вопросах кинетики превращения перлита в аустенит при нагреве стали №2, 14-19 (1986).
3. Кристиан Д.К. Теория превращений в металлах и сплавах. ч.1. М.: Мир, 1978.
4. Бертяев Б.И., Игошин В.И. Анализ роста аустенитных зёрен в углеродистых сталях при лазерной закалке // Квантовая электроника. 1988. Т.15. №10, 2119.
5. Баландина Г.Ю., Бертяев Б.И., Завистовская И.Н., Игошин В.И. Катулин В.А. О смещении температуры начала аустенитного превращения при лазерном нагреве сталей // Квантовая электроника. 1986. Т.13, 2315.
6. Гриднев В.Н., Мешков Ю.Я., Ошкадеров С.П., Трефилов В.И. Физические основы электротермического упрочнения стали. Киев : Наукова думка, 1973.
7. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
8. Астапчик С.А. // Тез. докл. Всесоюз. совещания по применению лазеров в технологии машиностроения. Звенигород, 11-13 октября, 1982. М.: Наука, 1982. С.89.
9. Миркин Л.И. Физические основы обработки материалов лучами лазера. М.: МГУ, 1975.
10. Кристал М.А., Жуков А.А., Кокора А.Н. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера. М.: Металлургия, 1973.