

ИСЧЕРПАНИЕ МЕСТ ЗАРОЖДЕНИЯ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АУСТЕНИТ-ФЕРРИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Fe – 9 % Cr

К.Ю. Окишев

NUCLEATION SITE SATURATION AND KINETIC PARAMETERS OF AUSTENITE-FERRITE TRANSFORMATION IN Fe – 9 % Cr ALLOYS

K.Yu. Okishev

Представлена теория кинетики фазового превращения в условиях исчерпания мест зарождения на границах зерна как вариант теории Дж. Кана. На основании имеющихся экспериментальных данных для сплавов Fe–9% Cr с различным содержанием углерода определены кинетические параметры, определяющие зарождение и рост частиц феррита вдоль границ и вглубь исходных аустенитных зёрен. Рассчитанные диаграммы изотермического превращения аустенита в феррит хорошо соответствуют экспериментальным.

Ключевые слова: кинетика превращения, исчерпание мест зарождения, энергия активации, феррит, сплавы Fe–9% Cr.

The paper presents a theory of phase transformation kinetics in case of saturation of nucleation sites on grain boundaries as a variant of J.W. Cahn's theory. Kinetic parameters that define nucleation and growth of ferrite particles along grain boundaries and into the volume of prior austenite grains are determined using available experimental data for Fe–9% Cr alloys with different carbon content. Calculated TTT diagrams of ferrite formation are in good agreement with experiment.

Keywords: transformation kinetics, nucleation site saturation, activation energy, ferrite, Fe–9% Cr alloys.

Зарождение при фазовых превращениях в твёрдом состоянии часто происходит на границах зёрен. В классической работе [1] Дж. Кан подробно рассмотрел кинетику фазового превращения в условиях, когда зарождение новой фазы происходит на гранях, рёбрах или в вершинах зёрен, получил общие уравнения, описывающие изменение доли образующейся фазы со временем, и определил условия предпочтительной реализации тех или иных мест зарождения. Эти результаты подробно описаны также в монографии Дж. Кристиана [2]. Во всех случаях теория Кана предсказывает явление, которое он назвал исчерпанием (saturation) мест зарождения: доля оставшихся непревращёнными границ (граней, рёбер, вершин) зёрен со временем убывает быстрее, чем доля непревращённого объёма, и процесс зарождения практически прекращается ещё до того, как превращение завершится; после этого оно развивается лишь за счёт роста уже существующих частиц новой фазы.

Кинетика изотермического фазового превращения обычно описывается уравнением Авраами

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

где f_V – доля превращённого объёма; t – время; K и n – коэффициенты. Для определения этих ко-

эффициентов экспериментальную кривую $f(t)$ перестраивают в двойных логарифмических координатах $\ln(-\ln(1-f_V)) - \ln t$, в которых уравнение (1) превращается в уравнение прямой с наклоном n :

$$\ln(-\ln(1-f_V)) = n \ln t + \ln K. \quad (2)$$

Если скорости зарождения и роста частиц постоянны, то исчерпание мест зарождения по Дж. Кану проявляется в постепенном уменьшении наклона кривой превращения в этих координатах от $n = 4$ до $n = 1, 2$ или 3 соответственно для зарождения на гранях, рёбрах или в вершинах зёрен.

Типичный пример такого поведения наблюдался в работах [3, 4] для $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в сплавах Fe–9% Cr. Так, для сплава, содержавшего 0,04% C, кинетические кривые в двойных логарифмических координатах обнаруживали отчётливый излом со сменой наклона от $n = 3, 5 \dots 4, 0$ до $n = 1, 0 \dots 1, 1$ (рис. 1). В микроструктуре уже на ранних стадиях отчётливо наблюдалось формирование сетки из плоских кристаллов феррита вдоль границ аустенитных зёрен, от которой в дальнейшем происходил рост вглубь зёрен с сохранением плоской формы фронта или в виде видманштетт-

вых пластин [4]. Момент, когда по микроструктурным наблюдениям завершалось формирование сетки, соответствовал моменту смены наклона кривых $\ln(-\ln(1-f_V)) - \ln t$ при соответствующей температуре [4].

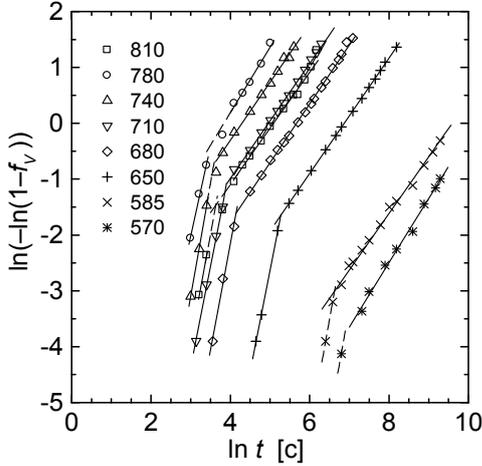


Рис. 1. Кинетические кривые превращения аустенит → феррит в сплаве Fe – 9,24 % Cr – 0,04 % С, перестроенные в двойном логарифмическом масштабе [3, 4]

Внешне эти результаты точно соответствуют теории Кана. Однако в работе [1] он в действительности рассматривал несколько иную ситуацию, считая, что зародившиеся на границах частицы новой фазы растут с одинаковой скоростью во всех направлениях, сохраняя до момента столкновения друг с другом сферическую форму.

Поэтому проведём повторное рассмотрение кинетики превращения в условиях исчерпания мест зарождения, основываясь на экспериментально наблюдавшихся в [4] особенностях морфологии роста частиц. Будем считать, что зарождение частиц новой фазы происходит на гранях зёрен, после чего они начинают расти в плоскости грани в двух направлениях с постоянными скоростями $\omega_x = \omega_y$ (рис. 2). Если число зародышей, образующихся на единице площади грани зерна в единицу времени I_S также постоянно, то согласно уравнению А.Н. Колмогорова [2], доля площади границы, где превращение уже прошло, будет увеличиваться со временем по закону

$$f_S = 1 - \exp\left(-\int_0^t I_S d\tau \cdot \pi \omega_x^2 (t - \tau)^2\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2 t^3\right), \quad (3)$$

где произведение $I_S d\tau$ отражает число частиц, зародившихся в промежуток времени от τ до $\tau + d\tau$, а $\pi \omega_x^2 (t - \tau)^2$ – площадь, занимаемую каждой из этих частиц к моменту t .

Введём, следуя [1], безразмерный параметр $\eta = \frac{DS}{V}$, где D , S и V – средний поперечник, площадь поверхности и объём зерна; для шара и куба $\eta = 6$, для кубооктаэдра Кельвина $\eta = 6,70$. Далее будем считать, что от тех участков границы, которые претерпели превращение, начинается рост вглубь зерна (по нормали к границе) со скоростью ω_z . Прирост превращённой площади граней в единице объёма за промежуток $\tau \dots \tau + d\tau$ равен

$$\frac{\eta}{D} df_S = \frac{\eta}{D} \frac{df_S}{dt} \Big|_{t=\tau} d\tau = -\frac{\eta}{D} \pi I_S \omega_x^2 \tau^2 \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2 \tau^3\right) d\tau, \quad (4)$$

и к моменту t фронт превращения успеет пройти от этих участков вглубь зерна расстояние $\omega_z (t - \tau)$. Тогда доля превращённого объёма

$$f_V = 1 - \exp\left(-\int_{\tau=0}^{\tau=t} \frac{\eta}{D} df_S \cdot \omega_z (t - \tau)\right) = 1 - \exp\left\{-\beta_S \left[\alpha_S t \left(1 - \exp(-\alpha_S^3 t^3)\right) - \gamma\left(\frac{4}{3}, \alpha_S^3 t^3\right)\right]\right\}, \quad (5)$$

где $\alpha_S = \left(\frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2\right)^{1/3}$, $\beta_S = \frac{\eta \omega_z}{D \alpha_S}$, а $\gamma(a, x) = \int_0^x e^{-y} y^{a-1} dy$ – неполная гамма-функция [5].

Имеются работы, показывающие, что зарождение феррита происходит не равномерно по всей площади границ аустенитных зёрен, а преимущественно в их вершинах [6]. В таком случае во всех

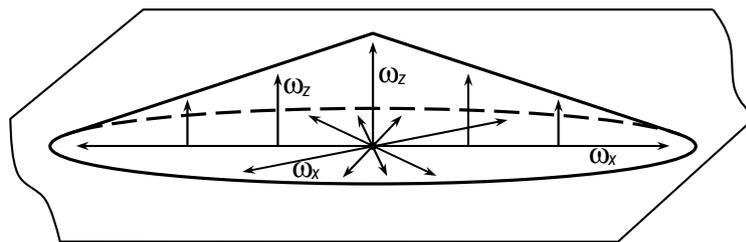


Рис. 2. Модель частицы, зарождающейся на границе и растущей в плоскости границы и вглубь зерна с различными скоростями

приведённых выше выражениях следует заменить скорость зарождения I_S на $I_N \frac{N}{S}$, где $I_N N$ – число зародышей, образующихся во всех N вершинах зерна за единицу времени; при этом для идеальной полиэдрической структуры среднее значение $N \approx 22,79$ [7]. Средний плоский угол у вершины грани $\vartheta \approx 1,911$ рад [7], а поскольку зародившаяся частица начнёт расти со скоростью ω_x в плоскостях трёх сходящихся в вершине граней и со скоростью ω_z вглубь зерна, то ω_x , в свою очередь, следует заменить на $3 \frac{\vartheta}{2\pi} \omega_x \approx 0,912 \omega_x$. Коэффициент α_S в уравнении (5) будет тогда иметь вид

$$\alpha_S = \left(\frac{3\vartheta^2 N}{4\pi} \frac{1}{S} I_N \omega_x^2 \right)^{1/3} \approx \left(19,87 \frac{D}{\eta V} I_N \omega_x^2 \right)^{1/3}.$$

Заметим, что выражение (5) отличается от того, которое получается в теории Кана [1] потому, что в нашей модели форма продолженного объёма каждой частицы новой фазы представляет собой не шар с радиусом $\omega(t - \tau)$, а конус с радиусом основания $\omega_x(t - \tau)$ и высотой $\omega_z(t - \tau)$ (см. рис. 2). Кан находил продолженный объём каждой частицы путём интегрирования от нуля до $\omega(t - \tau)$ величины $S_z dz$, где S_z – площадь сечения частицы плоскостью, проведённой параллельно границе на расстоянии z от неё. Однако даже при одинаковых скоростях роста $\omega = \omega_x = \omega_y = \omega_z$ для сферической частицы $S_z = \pi[\omega^2(t - \tau)^2 - z^2]$, а для конической $S_z = \pi[\omega(t - \tau) - z]^2$. Расчёт f_V по методу [1] с использованием второго выражения даёт результат, совпадающий с (5).

При малых временах ($t \ll 1/\alpha_S$) можно использовать разложения $\exp(-\alpha_S^3 t^3) \approx 1 - \alpha_S^3 t^3$ и

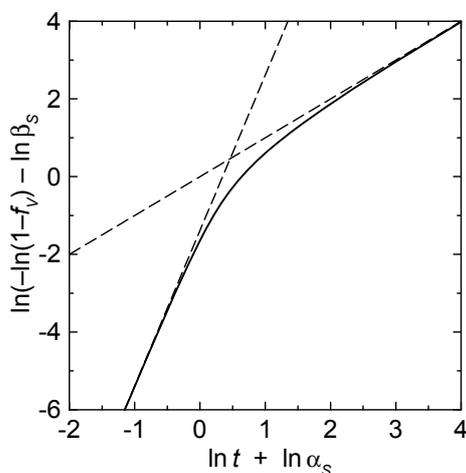


Рис. 3. График функции (5) в двойном логарифмическом масштабе

$\gamma\left(\frac{4}{3}, \alpha_S^3 t^3\right) \approx \frac{3}{4} \alpha_S^4 t^4$ [5], поэтому вместо (5) получим

$$f_V \approx 1 - \exp\left(-\frac{1}{4} \beta_S \alpha_S^4 t^4\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{12} \frac{\eta}{D} I_S \omega_x^2 \omega_z^2 t^4\right). \quad (6a)$$

Напротив, при $t \gg 1/\alpha_S$ имеем $\exp(-\alpha_S^3 t^3) \approx 0$ и $\gamma(4/3, \alpha_S^3 t^3) \approx \Gamma(4/3) \approx 0,8930$, поэтому

$$f_V \approx 1 - \exp(-\beta_S \alpha_S t) = 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{D} \omega_z t\right). \quad (6б)$$

Таким образом, график функции (5) в двойных логарифмических координатах должен плавно менять свой наклон от 4 до 1, как и в теории Кана, а выражения (6a) и (6б) являются его асимптотами (рис. 3). Можно считать, что выражение (5) аналогично уравнению Аврами (1), но с переменными коэффициентами n и K , причём текущее значение n равно

$$n = \frac{d \ln(-\ln(1 - f_V))}{d \ln t} = \left(1 - \frac{\gamma(4/3, \alpha_S^3 t^3)}{\alpha_S t (1 - \exp(-\alpha_S^3 t^3))} \right)^{-1}. \quad (7)$$

График функции показан на рис. 4 в сравнении с аналогичной зависимостью согласно теории Кана [1].

Исчерпание зарождения происходит в момент, когда доля превращённых границ зёрен f_S становится достаточно большой. Из (3) и (5) можно найти связь долей превращения на границе и в объёме:

$$f_V = 1 - \exp\left\{ -\frac{1}{3} \beta_S \left[\varphi_S (1 - \exp(-\varphi_S^3)) - \gamma\left(\frac{4}{3}, \varphi_S^3\right) \right] \right\}, \quad (8)$$

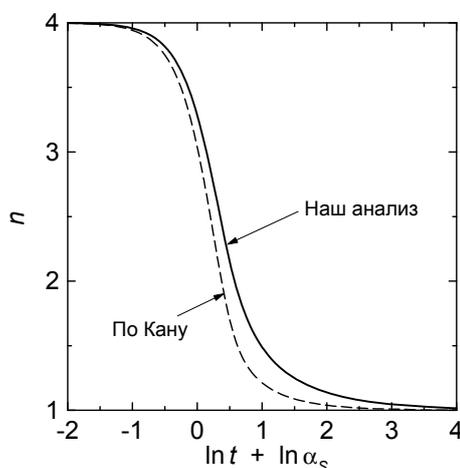


Рис. 4. Зависимость показателя n от времени согласно нашему анализу [формула (7)] и по Дж. Кану [1]

где $\phi_S = (-\ln(1-f_S))^{1/3}$. Удобно принять, что момент исчерпания зарождения соответствует излому экспериментального графика $\ln(-\ln(1-f_V)) - \ln t$ (как на рис. 1) или точке пересечения асимптот. Приравнявая (6а) и (6б), найдём положение этой точки:

$$\ln t^* = \frac{1}{3} \ln 4 - \ln \alpha_S \approx 0,4621 - \ln \alpha_S; \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} \ln(-\ln(1-f_V^*)) &= \frac{1}{3} \ln 4 + \ln \beta_S \approx \\ &\approx 0,4621 + \ln \beta_S. \end{aligned} \quad (9б)$$

Сопоставляя (8) и (9б), найдём, что точке излома соответствует $\phi_S^* \approx 2,4804$ и $f_S^* \approx 1-2,4 \cdot 10^{-7}$. Величина же объёмной доли превращения в этот момент определяется β_S – соотношением скоростей развития превращения на границе и в объёме согласно (9б).

Выражения (9) позволяют найти коэффициенты α_S и β_S , если известны точки излома кинетических кривых в двойных логарифмических координатах (как на рис. 1). Как было показано в [3], общая энергия активации превращения на ранних и поздних стадиях, когда зарождение происходит и когда оно практически прекратилось, не зависит от температуры, что, по-видимому, свидетельствует о малости работы образования критического зародыша. В таком случае температурные зависимости скоростей зарождения и роста практически совпадают. Поэтому, следуя [3], можно записать

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \left(\frac{\pi}{3} I_S \omega_x^2 \right)^{1/3} = \\ &= C_1 \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} \exp\left(-\frac{U_1}{RT}\right), \end{aligned} \quad (10a)$$

где R – газовая постоянная; U_1 – энергия активации; C_1 – константа. Величины ΔG и ΔG_s представляют собой разности свободных энергий γ - и

α -фаз соответственно при данной температуре T и при температуре T_s , являющейся верхней асимптотой С-образной кривой (которая несколько смещена относительно равновесной температуры T_0 , где $\Delta G = 0$; слагаемое ΔG_s отражает затраты свободной энергии на формирование межфазной поверхности, а также упругих напряжений и дислокаций в α -фазе [8]); как и в [3], мы далее будем рассчитывать ΔG и ΔG_s по данным работ [9, 10]. Для скорости роста в объём зерна ω_z значения энергии активации U_2 и константы C_2 могут иметь иные значения, чем для процессов зарождения и роста на границе, поэтому коэффициент

$$\begin{aligned} \beta_S &= \frac{\eta \omega_z}{D \alpha_S} = C_2 \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} \exp\left(-\frac{U_2}{RT}\right) \frac{1}{\alpha_S} = \\ &= \frac{C_2}{C_1} \exp\left(-\frac{U_2 - U_1}{RT}\right). \end{aligned} \quad (10б)$$

Логарифмируя (10а) и (10б), получаем

$$\ln \alpha_S - \ln \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT} = \ln C_1 - \frac{U_1}{R T}; \quad (11a)$$

$$\ln \beta_S = (\ln C_2 - \ln C_1) - \frac{U_2 - U_1}{R T}. \quad (11б)$$

Следовательно, если найти точки излома на графиках экспериментальных зависимостей $\ln(-\ln(1-f_V))$ от $\ln t$, определить по формулам (9) значения α_S и β_S , а затем отложить $\ln \alpha_S - \ln \frac{\Delta G - \Delta G_s}{RT}$ и $\ln \beta_S$ как функции обратной температуры, то мы должны получить прямые, коэффициенты уравнений которых позволят найти величины как энергий активации U_1, U_2 , так и констант C_1, C_2 .

Такие графики для трёх сплавов Fe–9%Cr с 0,007; 0,04 и 0,09% C, изученных в работе [3], приведены на рис. 5, а найденные значения параметров – в таблице. Обратим внимание, что $U_1 = (0,7 \dots 0,8)U_2$. Соотношение энергий активации зернограничной и объёмной диффузии $Q_{гз}$ и $Q_{об}$

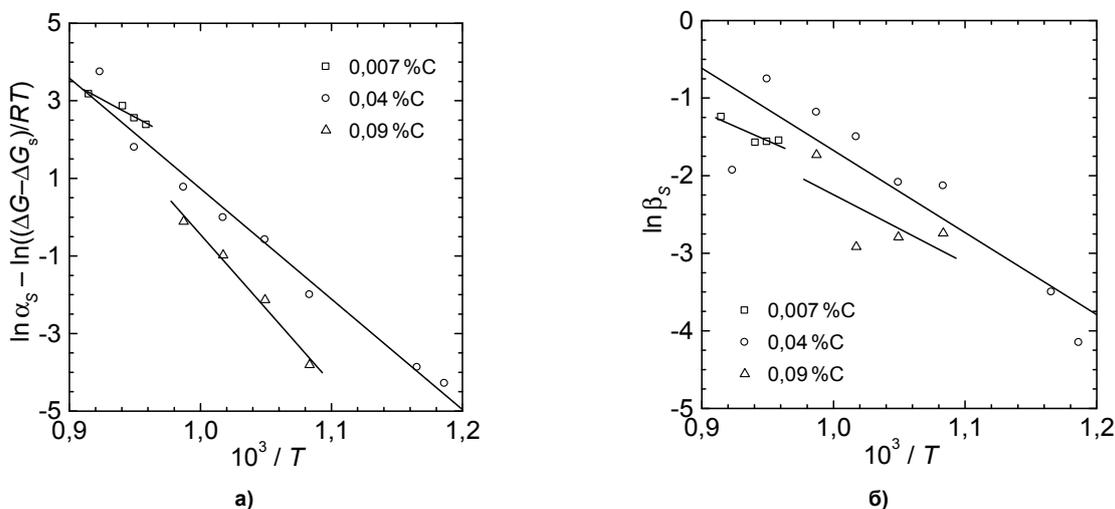


Рис. 5. Определение кинетических параметров превращения по моментам исчерпания мест зарождения (на основе экспериментальных данных [3])

Кинетические параметры аустенит-ферритного превращения в сплавах Fe–9% Cr

C, мас. %	Cr, мас. %	T _s , °C	ln C ₁ , [с ⁻¹]	ln C ₂ , [с ⁻¹]	U ₁ , кДж/моль	U ₂ , кДж/моль	U _{0,05} , кДж/моль [3]	U _{0,50} , кДж/моль [3]
0,007	9,24	835	19,7	25,3	150	213	212	231
0,04	9,24	815	29,2	38,1	237	325	290	315
0,09	9,38	800	37,8	44,4	318	391	349	341

близко к этому и обычно составляет 0,4–0,6. В частности, для самодиффузии в γ -железе $Q_{\Gamma 3} = 160$, а $Q_{06} = 284$ кДж/моль [11], то есть $Q_{\Gamma 3} = 0,56 \cdot Q_{06}$; для диффузии хрома в γ -железе $Q_{\Gamma 3} = 209$ или 238, а $Q_{06} = 409$ кДж/моль [12], то есть $Q_{\Gamma 3} = (0,51 \dots 0,58) Q_{06}$.

Значения U_1 и U_2 увеличиваются с ростом содержания углерода. Если значения для сплавов с 0,007 и 0,04 % C сопоставимы с энергией активации самодиффузии в железе, то при 0,09 % C они приближаются к энергии активации диффузии хрома.

В той же таблице для сравнения приведены значения энергий активации $U_{0,05}$ и $U_{0,50}$, определённые в [3] по температурной зависимости времени достижения степеней распада $f_V = 0,05$ и 0,50. Видно, что полученные из нашего анализа значения энергии активации U_2 очень близки к $U_{0,50}$: так как при $f_V = 0,50$ практически идёт только рост феррита от границ к центру аустенитных зёрен со скоростью ω_z . В то же время U_1 заметно меньше, чем $U_{0,05}$; поскольку до исчерпания мест зарождения превращение развивается как за счёт зарождения и роста на границах, так и за счёт роста в объёме зерна, то общая энергия активации превращения должна иметь значение, промежуточное между U_1 и U_2 .

Найденные значения параметров позволяют рассчитать полную диаграмму изотермического распада аустенита: либо по точной формуле (5), либо приближённо на основе формул (6а) и (6б):

$$f_V = \begin{cases} 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}\beta_S \alpha_S^4 t^4\right) & \text{при } t \leq 4^{1/3} \alpha_S^{-1} \\ 1 - \exp(-\beta_S \alpha_S t) & \text{при } t > 4^{1/3} \alpha_S^{-1} \end{cases} \quad (12а)$$

или

$$t = \begin{cases} \frac{(-\ln(1-f_V))^{1/4}}{\alpha_S \beta_S^{1/4}} \frac{\sqrt{2}}{\alpha_S \beta_S^{1/4}} & \text{при } f_V \leq 1 - \exp(-4^{1/3} \beta_S); \\ \frac{(-\ln(1-f_V))}{\alpha_S \beta_S} & \text{при } f_V > 1 - \exp(-4^{1/3} \beta_S). \end{cases} \quad (12б)$$

Такая диаграмма для сплава с 0,04 % C при значениях параметров из таблицы приведена на рис. 6. Видно, что она хорошо совпадает с экспериментальной во всём диапазоне температур и долей превращения.

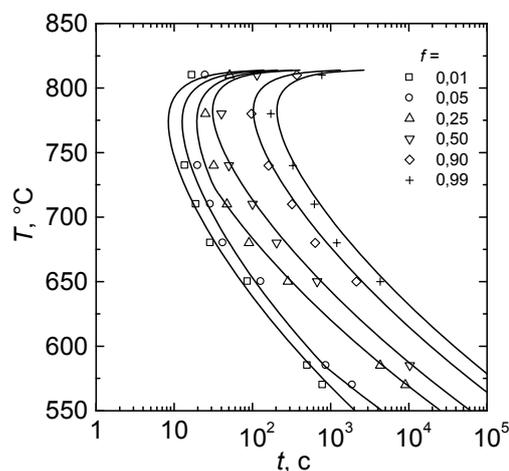


Рис. 6. Сравнение экспериментальной [3] диаграммы превращения аустенит → феррит в сплаве Fe–9,24% Cr–0,04% C с рассчитанной по формуле (12б)

Таким образом, разработанная теория не только лучше соответствует наблюдавшимся микроструктурным особенностям аустенит-ферритного превращения в сплавах Fe–9% Cr, но и позволяет отдельно определить кинетические параметры зарождения и роста на границе и в объёме зерна и даёт возможность при помощи единой формулы описать полную диаграмму распада аустенита в условиях исчерпания мест зарождения на границах зёрен исходной фазы.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Cahn, J.W. *The Kinetics of Grain Boundary Nucleated Reactions* / J.W. Cahn // *Acta Metallurgica*. – 1956. – Vol. 4, № 5. – P. 449–459.
2. Кристиан, Дж. *Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетика: пер. с англ.* / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – 808 с.
3. *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.
4. *Кинетика образования феррита в низкоуглеродистом сплаве Fe–9% Cr* / И.Л. Яковлева, Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливцев и др. // *Металло-*

ведение и термическая обработка металлов. – 2000. – № 9. – С. 6–10.

5. Янке, Е. Специальные функции: пер. с нем. / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. – М.: Наука, 1971. – 344 с.

6. Huang, W. The Role of Grain Corners in Nucleation / W. Huang, M. Hillert // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 1996. – Vol. 27A, № 2. – P. 480–483.

7. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.

8. Hillert, M. Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys / M. Hillert // *Metallurgical Transactions*. – 1975. – Vol. 6A, № 1. – P. 5–19.

9. Kirchner, G. The Distribution of Chromium

Between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of the α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // *Metallurgical Transactions*. – 1973. – Vol. 4, № 1. – P. 167–174.

10. Kohlhaas, R. Die thermodynamischen Funktionen des reinen Eisens, Wärmeinhalt und spezifische Wärme austenitischer Eisenlegierungen und Stähle / R. Kohlhaas, M. Braun // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. – 1963. – Jg. 34. – H. 5. – S. 391–399.

11. Смитлз, К.Дж. Металлы: справ.: пер. с англ. / К.Дж. Смитлз. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.

12. Лариков, Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. – Киев: Наукова думка, 1987. – 512 с.

Поступила в редакцию 11 марта 2012 г.