

Особливості мікроскопічної кінетики перитектичного перетворення в Fe – C сплавах

В. І. Мазур, доктор технічних наук, професор

П. І. Лобода, доктор технічних наук, чл.-кор. НАН України

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Розглянуто мікроскопічну кінетику перитектичного перетворення в сталі. Показано можливість прогнозування появи тріщин в процесі кристалізації сталі. Запропоновано метод боротьби з перитектичними тріщинами в сталевому зливку.

Перитектичне перетворення при охолодженні Fe – C сплавів відбувається за загальною схемою $\delta + P \rightarrow \gamma$. При поліморфному переході δ -ферит аустеніт кристали материнської δ -фази оточені більш або менш безперервною оболонкою аустеніту. Оскільки перетворення $\delta \rightarrow \gamma$ з ущільненням пакування атомів йде від поверхні зерна δ -фериту до його центру, в середині зерна утворюється дефіцит атомів заліза, що призводить до виникнення порожнини (рис. 1). Її поверхня окислюється розчиненим киснем і не заварюється при подальшій обробці тиском.

При наступних гарячих прокатних або ковальських переробках можливе крихке транскристалічне руйнування заготовки. Таким чином дослідження кінетики перитектичного перетворення в сталі є актуальним з точки зору розробки технологічних рекомендацій по запобіганню гарячої крихкості при гарячій деформації литої заготовки.

В межах цієї роботи дослідження проводили на основі термодинаміки незворотніх процесів [2] з використанням діаграми фазових рівноваг в системі Fe – C.

Розглянемо більш детально фазові перетворення, що відбуваються при повільному охолодженні сплаву хімічного складу I (рис. 2).

При температурі T_1 в рівновазі маємо рідку фазу складу c_1 (рис. 2 б). Це означає, що крива ізобарно-ізотермного потенціалу G має точку мінімуму при концентрації сплаву c_1 , яка лежить нижче точок мінімумів

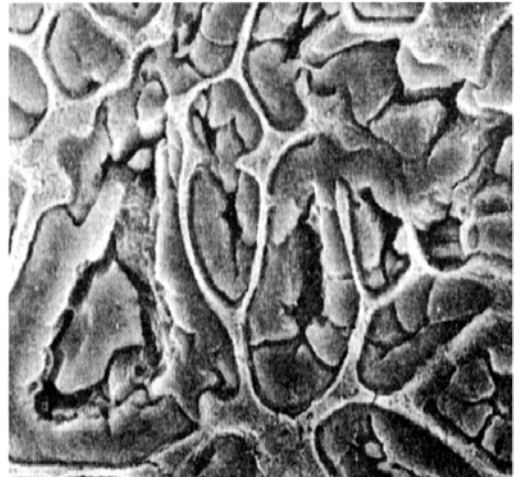


Рис. 1. Перитектичні тріщини в δ -фериті, що утворилися при швидкому охолодженні сталі. $\times 5400$ [1].

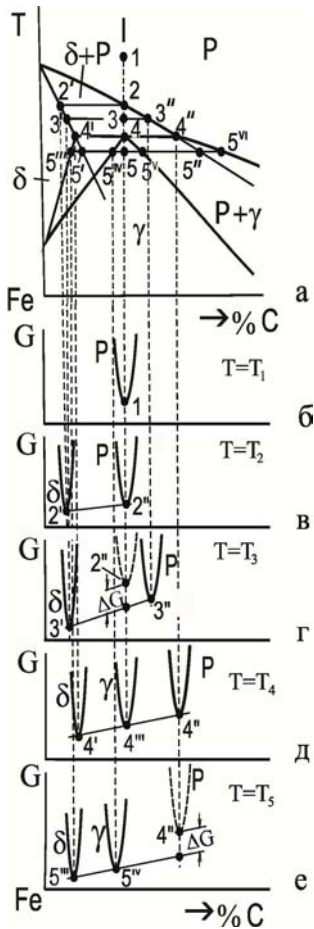


Рис. 2. Фрагмент діаграми фазових рівноваг в системі Fe – C (а) та співвідношення ізобарно-ізотермних потенціалів фазових складових (б – е).

аналогічних кривих всіх інших фаз, які можливі в даній системі, а саме: δ -фериту і аустеніту γ . Така ситуація буде зберігатися при охолодженні сплаву до температури T_2 . При досягненні T_2 та витримці за цієї температури встановлюється двофазна рівновага $P_{c2} \leftrightarrow \delta_{c2}$. Оскільки по визначенню в цьому випадку хімічні потенціали атомів даного компонента в обох фазах є рівні, тобто $\mu_s^{Fe} = \mu_p^{Fe}$ і $\mu_s^C = \mu_p^C$, криві ізобарно-ізотермних потенціалів обох фаз мають спільну дотичну (рис. 2 в). Це свідчить про те, що енергетичні стани атомів даного компонента в обох фазах є тотожні. Таким чином оскільки в стані рівноваги немає і бути не може термодинамічного стимулу для фазового перетворення, то при даній двофазній рівновазі в сплаві фактично є присутня тільки одна рідка фаза.

Ситуація змінюється при продовженні охолодження сплаву до температури T_3 . Оскільки внаслідок відсутності δ -фази концентрація рідкої фази не змінилась, мінімум кривої ізобарно-ізотермічного потенціалу рідкої фази стає на ΔG вище, точка, що відповідає даному сплаву на спільній дотичній до тих же кривих для δ - та рідкої фаз з концентраціями, рівноважними для двофазного стану, а саме $\delta_{c3} \leftrightarrow P_{c3}$ (рис. 2 г). Так утворюється

термодинамічний стимул ΔG для фазового перетворення. Рушійна сила перетворення виникає внаслідок того, що рідка фаза при температурі T_3 стає перенасиченою залізом відносно рівноважного стану на величину відрізка $c_{3'} - c_3$. Якщо це перенасичення перевищує деяке критичне значення, що є достатнім для зародження δ -фази за даних умов, таке зародження реалізується – гомогенне або гетерогенне.

Поява твердої фази призводить до концентраційної неоднорідності рідкої фази. Згідно найважливішому постулату термодинаміки незворотних процесів в малих об'ємах на міжфазній границі встановлюються локальні рівноважні концентрації фаз, що визначаються діаграмою фазових рівноваг і тим швидше, чим є менше об'єм. На віддалі від фазової границі, де ще нічого не відбулося, концентрація материнської рідкої фази не змінилась і відповідає рівноважній концентрації (c_2) для попереднього стану (рис. 3 а).

Виникнення перепаду концентрацій компонентів в рідкій фазі призводить до перепаду величин хімічних потенціалів атомів компонентів в

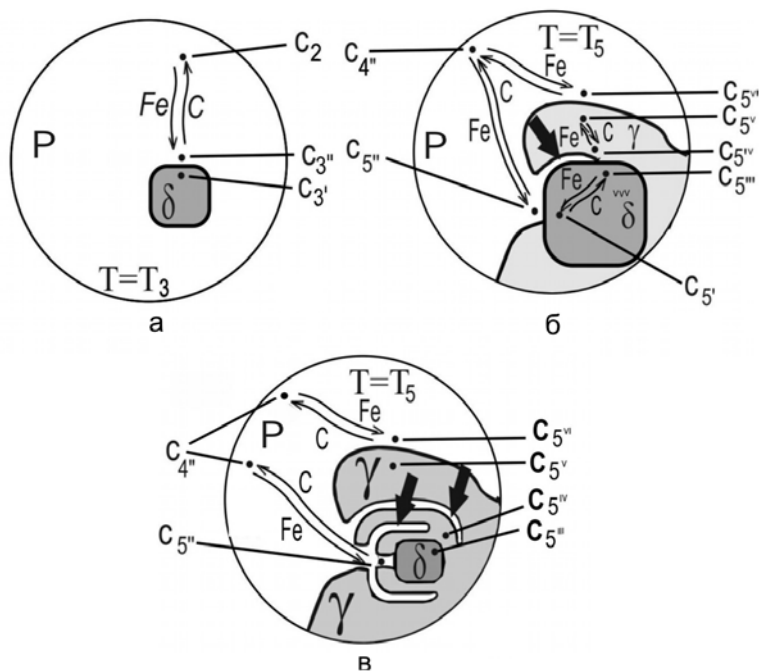


Рис. 3. Локальні дифузійні потоки і мікроскопічна кінетика перитектичного перетворення в Fe – С сплавi. Концентричні прошарки рідкої фази показані стрілками.

цій фази, причому напрямком градієнту концентрації в загальному випадку відповідає напрямкові градієнта хімічного потенціалу. Спричинений цим дифузійний потік спрямовує атоми заліза до фронту кристалізації δ -фази, а атоми вуглецю в зворотньому напрямку (рис. 3 а). Дифузійний потік атомів заліза підводить до фронту кристалізації матеріал, необхідний для росту кристалів δ -фериту. Атоми вуглецю, які є в даному випадку небажаним домішкою, що гальмує ріст кристалів, відводяться в рідке довкілля. При незмінній температурі T_3 процес росту буде продовжуватися до вирівнювання концентрації рідкої фази і встановлення співвідношення мас фаз згідно з правилом важеля.

При подальшому охолодженні до температури T_4 процес продовжуватиметься, при цьому рівноважні локальні концентрації фаз будуть змінюватися: рідкої фази – по лінії Z^{II} , кристалічної – по лінії Z^I (рис. 2 а) і згідно з цим буде змінюватися локальна концентрація нових шарів δ -кристалів. В результаті виникає дендритна або внутрішньокристалічна ліквідація вуглецю в δ -фериті. При досягненні сплавом температури T_4 створюється трифазна рівновага перитектичного типу $\delta_{c_4^I} + Ж_{c_4^{II}} \leftrightarrow \gamma_{c_4}$ (рис. 2 д). Це досягається встановленням рівності хімічних потенціалів атомів даного компоненту (заліза або вуглецю) в усіх трьох фазах – δ , γ та P:

$$\mu_P^{Fe} = \mu_\delta^{Fe} = \mu_\gamma^{Fe} \quad \text{і} \quad \mu_P^C = \mu_\delta^C = \mu_\gamma^C.$$

Ця математична умова, що графічно ілюструється появою спільної дотичної до трьох кривих ізобарно-ізотермних потенціалів (рис. 2 д), не потребує реальної присутності усіх трьох рівноважних фаз в сплавi. В першу

чергу рівновага настає в малих об'ємах на міжфазних границях, а потім поширюється на прилеглі об'єми. При переохолодженні сплаву до температури T_5 мінімум кривої ізобарно-ізотермного потенціалу рідкої фази з концентрацією, рівноважною для T_4 , стає на ΔG вище спільної дотичної до таких же кривих для δ - і γ -фаз. Це визначає термодинамічну нестабільність рідкої фази. Вона стає пересиченою вуглецем на величину відрізка $c_5^{VI} - c_4^{III}$ відносно рівноважного стану для температури T_4 . При досягненні деякого критичного пересичення, що визначається величиною переохолодження, зароджуються кристали низькотемпературної γ -фази. Вони можуть утворюватися як в рідині на віддалі від поверхні розділу δ/P , так і на ній. Експеримент показує, що другий варіант є більш вірогідним внаслідок підкладочного впливу δ -фериту. Зародження і ріст кристалів аустеніту на поверхні δ -фериту добавляє до існуючої міжфазної поверхні δ/P ще два типи міжфазних поверхонь: P/γ і γ/δ (рис. 3 б). Рівноважні локальні концентрації цих фаз на міжфазних границях визначаються за допомогою діаграми фазових рівноваг в системі Fe – C і вказані на рис. 2 а, е. З рис. 3 б видно, що на різних міжфазних границях дана фаза має різні локальні рівноважні концентрації. Перепад концентрацій всередині фази спричиняє дифузійні потоки атомів компонентів, напрям яких визначає зростання чи розчинення цієї фази на даній міжфазній границі.

Розглянемо локальні дифузійні потоки більш детально (рис. 3 б).

На міжфазних границях P/δ і P/γ дифузійний потік атомів заліза спрямований з глибини рідкої фази до границь з δ - і γ -фазами. Перенасичення рідини залізом на вказаних міжфазних границях зсуває фігуративну точку ліворуч на коноді $5^I 5^{VI}$, що згідно з правилом важеля призводить до збільшення об'ємної частки як аустеніту (конода $5^V 5^{VI}$), так і δ -фериту (конода $5^I 5^{II}$).

На міжфазній границі γ/δ з глибини цих фаз до границі спрямований дифузійний потік атомів вуглецю. Підвищення концентрації вуглецю в приграничних ділянках цих фаз зсуває фігуративну точку праворуч, а саме, для δ -фази – за точку 5^I , для γ -фази – за точку 5^V , що вказує на перехід у двофазний стан за участю рідкої фази. Таким чином на міжфазній границі γ/δ відбувається контактне плавлення обох твердих фаз. Ця ситуація показана на рис. 3 б стрілкою. Слід підкреслити, що, оскільки контактне плавлення аустеніту починається негайно після його зародження на δ -фериті, рідкофазний прошарок на границі γ/δ постійно сполучається з первинною рідкою фазою, що залишилася між гілками δ -дендритів. Ця особливість структури має важливе технологічне значення: вона дозволяє компенсувати рідиною усадку δ -фериту при поліморфному перетворенні δ -фази в більш щільноупаковану γ -фазу.

Появу рідкофазного прошарку на границі γ/δ раніш пояснювали як наслідок розклинюючої дії рідини на двофазній δ/γ границі (ефект Ребіндера) [1] або як вплив домішкових або легуючих елементів [3], але про контактне плавлення на цій границі нічого не було відомо.

За умови достатньої ширини рідкофазного прошарку та завдяки локальному збагаченню рідкої фази в ньому до концентрації правіше точки 5^I на поверхні оплавленого δ -фериту як на підкладці зароджується новий шар аустеніту. Збагачення вуглецем обох твердих фаз на границі δ/γ знову

призводить до локального контактного плавлення і процес відтворюється. Таким чином навкруги кристалу δ -фериту, що розчинюється, утворюються концентричні шари аустеніту, розділені прошарками рідкої фази (рис. 3 в). Лабіринт цих прошарків, що сполучаються з первинною міждендритною рідиною, забезпечує підкачку рідиною зони поліморфного перетворення $\delta \rightarrow \gamma$ і відсутність усадкових перитектичних тріщин.

За даними мікроструктурного аналізу початкових стадій перитектичного перетворення підтверджується теоретичний прогноз. На рис. 4 наведено переріз дендритної гілки δ -фериту, що оточена міждендритною рідиною $P_{\text{мд}}$. На поверхні розділу частково пройшло перитектичне перетворення, в результаті якого утворилося три концентричних шари аустеніту (стрілки γ), які є розділені прошарками рідкої фази (стрілки $P_{\text{кп}}$) – продуктом локального контактного плавлення на границі δ/γ . Вони сполучаються з первинною міждендритною рідиною $P_{\text{мд}}$ каналом К.

В центральній зоні неперетвореного δ -фериту помітні небагаточисленні пори – результат коалесценції вакансій, що утворилися внаслідок релаксації розтягуючих напруг в δ -фериті, що супроводжували поліморфне $\delta \rightarrow \gamma$ перетворення. Разом з тим усадкові тріщини повністю відсутні. Це свідчить про ефективність боротьби з усадковими тріщинами шляхом стимулювання локального контактного плавлення на міжфазній δ/γ границі та підкачки первинної рідини в реакційну зону.

Оскільки контактне плавлення на границі δ/γ реалізується як результат дифузії атомів вуглецю в твердих фазах, швидкість якої значно нижча, ніж в рідкій фазі, то наведений механізм мікроскопічної кінетики перитектичного перетворення може бути реалізований в промислових умовах тільки при повільному охолодженні при температурі або в інтервалі температур перитектичного перетворення. Величини швидкостей охолодження мають підбиратися експериментально для конкретної марки сталі та маси плавки.

Література

1. Калинушкин Е.П. Перитектическая кристаллизация легированных сплавов на основе железа. – Днепропетровск: Пороги, 2007. – 172 с.
2. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1976. – 447 с.

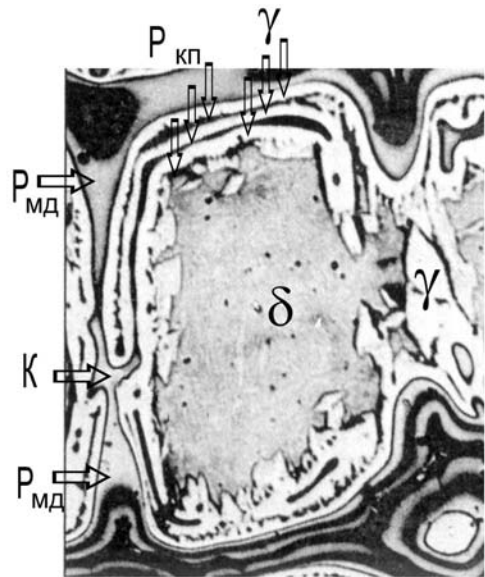


Рис. 4. Початкові стадії перитектичного перетворення в сталі. Концентричні прошарки рідкої фази ($P_{\text{кп}}$) між шарами перитектичного аустеніту (γ) сполучаються каналом K з міждендритною рідиною $P_{\text{мд}}$. В середині перерізу дендритної гілки видно залишкову ділянку неперетвореного δ -фериту (в порівнянні з рис. 3 в). $\times 400$ [3].

3. Яценко А.И., Хрычиков В.Е., Хохлова Т.С. Кристаллизация и первичная структура конструкционных сталей . – Днепропетровск: Журфонд, 2010. – 226 с.

Одержано 04.06.14

В. И. Мазур, П. И. Лобода

Особенности микроскопической кинетики перитектического превращения в Fe – C сплавах

Резюме

Рассмотрена микроскопическая кинетика перитектического превращения в стали. Показана возможность прогнозирования появления трещин в ходе кристаллизации стали. Предложен метод борьбы с перитектическими трещинами в стальном слитке.

V. I. Mazur, P. I. Loboda

Features of peritectic transformation microscopic kinetics in Fe – C alloys

Summary

The microscopic kinetics of peritectic transformation in the steel has been studied. The efficiency of the analysis for prediction of peritectic cracks appearance during the steel crystallization has been shown. The method of dealing with peritectic cracks in steel ingot has been proposed.

УДК 669.141.25:669.112.227

Перерозподіл азоту та ванадію при аустенізації сталі з нітридним зміцненням для залізничних коліс

С. Я. Шипицин, доктор технічних наук
Т. В. Степанова, Н. Я. Золотар
І. Є. Лев*, доктор технічних наук, професор
Л. Є. Ісаєва*, кандидат хімічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ
*Національна металургійна академія України, Дніпропетровськ

Досліджено перерозподіл азоту та ванадію при аустенізації та визначено їх оптимальний вміст в колісній сталі з дисперсійним нітридним зміцненням та оптимальні температури її аустенізації.

Метою дослідження фазового перерозподілу азоту та ванадію при аустенізації колісної сталі є визначення оптимального вмісту в сталі