

К.И. Узлов, А.В. Мовчан, Е.А. Черноиваненко

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕД ФРОНТОМ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ФЕРРИТ → АУСТЕНИТ + КАРБИД ПРИ  
НАУГЛЕРОЖИВАНИИ**

*Аннотация. Предложена модель изотермического превращения феррита, легированного двумя  $\alpha$ -стабилизаторами, в аустенит и карбид. Превращение стимулировано пересыщением феррита углеродом из внешней среды. В результате на поверхности объекта формируется структура естественного композита. Показано подобие данного превращения эвтектическому или эвтектоидному. Сформулирована и решена задача диффузионного перераспределения компонентов между растущими фазами на основе классической модели Джексона и Ханта. Показано, что вклад натяжения межфазных границ в общее пересыщение феррита углеродом обратно пропорционально межпластиночному расстоянию. Расчет концентрационных полей позволяет моделировать потерю устойчивости плоского фронта превращения и дендритное ветвление армирующей фазы.*

*Ключевые слова: науглероживание, многофазные превращения, естественный композит, эвтектоидное превращение.*

При науглероживании или обезуглероживании сплавов железа с  $\alpha$ -стабилизаторами могут происходить различные фазовые превращения, такие как  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  перекристаллизация, выделение специальных карбидов, интерметаллидов, плавление, кристаллизация. Если два и более фазовых превращения происходят одновременно, то возможны многофазные реакции [1]. Наиболее изученным является превращение науглероживаемых ферритных сплавов железа, легированных карбидообразующим элементом [2-4]. Если легирование было проведено по типу быстрорежущих сталей, может формироваться естественный композит  $\gamma$ - $M_6C$  – аустенит, армированный волокнами специального карбида. Волокна направлены перпендикулярно науглероживаемой поверхности, и композит, обладая твердостью и теплостойкостью бы-

строрежущей стали, превосходит ее в износостойкости в ~1,5 раза. Механизм реакции сходен с механизмом эвтектического или эвтектоидного превращения при охлаждении сплавов, только термодинамическим стимулом является не переохлаждение, а пересыщение углеродом относительно ферритного угла конодного треугольника на изотермическом сечении диаграммы состояния Fe-Me-C. В быстрорежущих сталях значительная часть дорогостоящих легирующих элементов, отвечающих за теплостойкость, содержится в карбидах. Поэтому представляет практический интерес раздельное легирование матрицы и карбида. Карбид формируется на базе более дешевого и более сильного карбидообразующего элемента, матрица легируется элементом ответственным за теплостойкость. Однако, если в сплаве присутствует компонент, не принимающий непосредственного участия в формировании композитной структуры, то возможны такие структурные превращения, как трансформация плоского фронта превращения в ячеистый, а затем в ячеисто-дендритный. В этом случае карбидные волокна теряют однонаправленность, что неизбежно ведет к снижению износостойкости (рис. 1 а, б). Это объясняет интерес к причинам потери устойчивости плоского фронта превращения при реакционной диффузии углерода в легированный феррит.

Целью данной работы является установление закономерностей перераспределения легирующих элементов в феррите впереди фронта превращения  $\alpha \rightarrow \gamma + \text{карбид}$ , а также моделирование диффузионного перераспределения компонентов между растущими фазами.

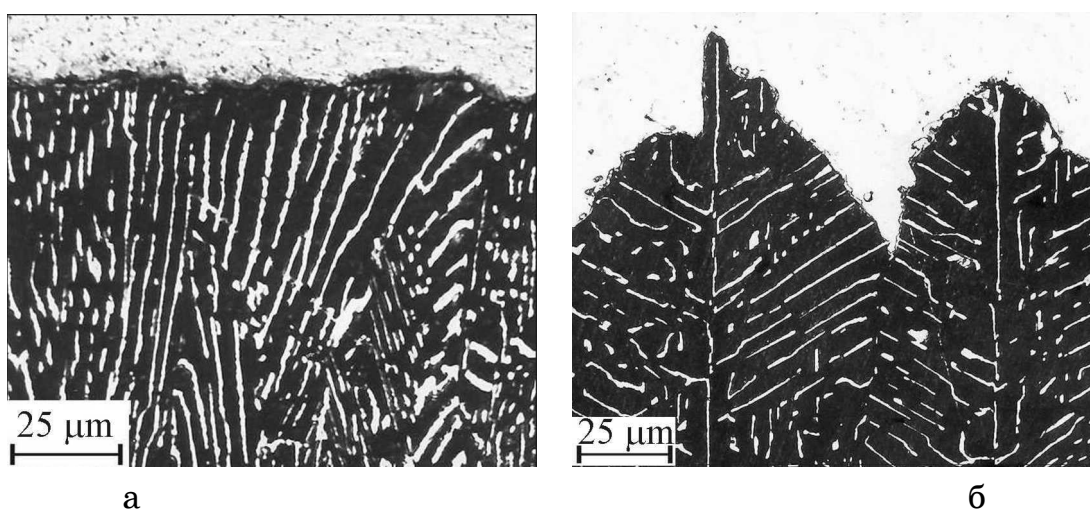


Рисунок 1 - Структура фронта превращения при науглероживании: Fe-24% Cr. Температура науглероживания: 1200°C.

Время науглероживания: а – 0,5 часа, б – 2 часа

В настоящей работе исследованы концентрационные поля перед фронтом при трехфазном  $\alpha \rightarrow \gamma$ -карбид превращении при науглероживании. Объектом исследования служили ферритные сплавы железа, легированные двумя элементами  $Me_1$  и  $Me_2$ . Зная распределение концентраций перед фронтом превращения можно прогнозировать его устойчивость методом возмущений [5]. Анализ роста эвтектоидных колоний, образующихся при науглероживании двойных сплавов железа с карбидообразующим  $\alpha$ -стабилизатором, таких как Fe-W, Fe-Mo, Fe-Cr, Fe-Ti, Fe-V [2-4], или с несколькими, но образующими один тип карбида (низкоуглеродистые стали типа быстрорежущих [2]), возможен с применением методов геометрической термодинамики. В чистом виде эвтектоидная реакция  $\alpha \rightarrow \gamma + K$  реализуется в случае, когда изменяющийся состав сплава проходит через ферритную вершину  $\alpha + \gamma + K$  конодного треугольника на изотермическом при температурах науглероживания сечении диаграммы состояния Fe-Me-C. Линии, ограничивающие двухфазные области  $\alpha + \gamma$  и  $\alpha + K$  экстраполируются на величину пересыщения феррита углеродом  $\delta X_C^\alpha$ . Если допустить равенство химпотенциалов компонента  $k$  в фазах  $f1$  и  $f2$  на межфазных границах  $\mu_k^{f1} = \mu_k^{f2}$ , то зависимость между концентрацией карбидообразующего элемента в пересыщенном углеродом феррите на межфазных границах с аустенитом  $X_{Me}^{\alpha/\gamma}$  и карбидом  $X_{Me}^{\alpha/K}$  и величиной пересыщения можно определить непосредственно по диаграмме состояния (рис. 2). После этого расчет концентрационных полей перед фронтом превращения возможен с использованием любой из известных моделей, например, классической Джексона и Ханта либо подобных [6-8]. В случае науглероживания трехкомпонентных сплавов Fe-Me<sub>1</sub>-Me<sub>2</sub> метод геометрической термодинамики малоприменим, поэтому в данной работе равновесные концентрации в сосуществующих фазах определяли с использованием рассчитанных для каждой фазы выражений термодинамических потенциалов  $G^f$ .

Предварительно были сделаны допущения: а) изменение скорости продвижения фронта превращения пренебрежимо мало, т. е. процесс превращения считается стационарным в системе координат с началом на движущейся межфазной поверхности; б) разность удельных объемов фаз не учитывалась; в) композит имеет пластинчатую мор-

фологию, поэтому концентрационные профили  $Me_1$  и  $Me_2$  в феррите перед фронтом превращения рассчитывались путем решения стационарных уравнений диффузии вида

$$\frac{\partial^2 X_{Me}^\alpha}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X_{Me}^\alpha}{\partial z^2} + \frac{v}{D_{Me}^\alpha} \cdot \frac{\partial X_{Me}^\alpha}{\partial z} = 0$$

в прямоугольной системе координат. Решения выглядят аналогично полученным для роста эвтектик или эвтектоидов [6]:

$$X_{Me}^\alpha(x, z) = X_{Me}^\alpha + A_0 \exp\left(-\frac{v}{D_{Me}^\alpha} z\right) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\omega_n x) \exp(b_n z), \quad (1)$$

где  $X_{Me}^\alpha$  – концентрация компонента в феррите на бесконечном удалении от фронта превращения;  $A_0$ , – разность между средним значением концентрации карбидообразующего элемента в феррите на фронте превращения и  $X_{Me}^\alpha$ ;  $A_n$  – коэффициенты Фурье, определяемые из граничных условий;  $\omega_n = 2\pi n / \lambda$ ;

$b_n = -\frac{v}{2D_{Me}^\alpha} \left[ 1 + \sqrt{1 + \left( \frac{2D_{Me}^\alpha \omega_n}{v} \right)^2} \right]$ ; Коэффициенты  $A_n$  определялись стандартным методом приравнивания диффузионных потоков при  $z = 0$  к разности средних концентраций компонентов в растущих фазах и концентрацией в материнской (феррите) перед фронтом превращения:

$$A_n = \frac{4(\bar{X}_{Me}^K - \bar{X}_{Me}^\gamma) \sin(\pi n q^K)}{\pi n \left[ 1 - \sqrt{1 + \left( \frac{2D_{Me}^\alpha \omega_n}{v} \right)^2} \right]}, \quad (2)$$

где  $\bar{X}_{Me}^f$  – средняя концентрация компонента в фазе  $f$ ,  $q^k$  – доля карбидной фазы.

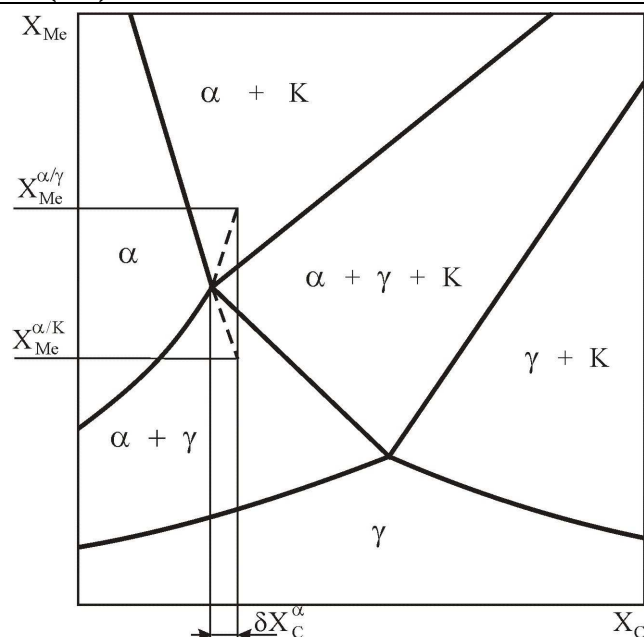


Рисунок 2 - Схема изотермического сечения диаграммы состояния Fe-C- $\alpha$ - стабилизатор

Концентрационные координаты  ${}^e X_{comp}^f$  можно определить, используя выражения для термодинамических функций. Пересыщение феррита углеродом приводит к смещению значений пограничных концентраций. Среднее пересыщение феррита углеродом на границе с фазой  $f$  делится на две составляющие. Первая определяется пересыщением углеродом, вторая – натяжением межфазных границ:

$$\delta \bar{X}_C^{\alpha/f} = m_{Me1}^f ({}^e X_{Me1}^\alpha - \bar{X}_{Me1}^{\alpha/f}) + m_{Me2}^f ({}^e X_{Me2}^\alpha - \bar{X}_{Me2}^{\alpha/f}) + \delta^{bond} X_C^{\alpha/f}, \quad (3)$$

где  $m_{Me}^f$  – коэффициенты уравнения касательной плоскости к поверхности  $P^{\alpha/(\alpha+f)}(X_{Me1}, X_{Me2}, X_C)$ , разделяющей ферритную и двухфазную  $\alpha + f$  области на диаграмме в точке  ${}^e X$ ;  $\bar{X}_{Me}^{\alpha/f}$  – средняя концентрация карбидообразующего элемента в феррите перед фазой  $f$ ;  $\delta^{bond} X_C^{\alpha/f}$  – вклад натяжения межфазных границ. Значения  $m_{Me}^f$  равны значению производных  $P^{\alpha/(\alpha+f)}(X_{Me1}, X_{Me2}, X_C)$  по концентрациям соответствующих компонентов при  $X_{Me1} = {}^e X_{Me1}^\alpha, X_{Me2} = {}^e X_{Me2}^\alpha, X_C = {}^e X_C^\alpha$ . Вид поверхности определяется путем численного решения системы трансцендентных уравнений, приравнивающих значения химических по-

тенциалов компонентов в  $\alpha$  и  $f$  фазах. Поэтому представление производных в виде аналитических выражений невозможно.

Значения  $\bar{X}_{Me}^{\alpha/f}$  вычисляются как средние значения интегралов выражения (1) по площади сечения каждой фазы параллельно фронту превращения при  $z = 0$ :

$$\bar{X}_{Me}^{\alpha/f} = {}^{\infty}X_{Me}^{\alpha} + A_0 + \frac{4({}^eX_{Me}^f - \bar{X}_{Me}^{\gamma,f})}{q^{K1}} \sum_{n=1} \frac{\sin^2(\pi n q^k)}{(\pi n)^2 \left[ 1 - \sqrt{1 + \left( \frac{2D_{Me}^{\alpha} \omega_n}{v} \right)^2} \right]}. \quad (4)$$

Влияние натяжения межфазных границ сводится к влиянию давления Лапласа, этим вызванного. Величину давления можно записать в виде:

$$P^{f1} = \frac{\sigma^{f1/f2} \cdot l}{S^{f1}}, \quad (5)$$

где  $\sigma^{f1/f2}$  – доля поверхностного натяжения границы между фазами  $f_1$  и  $f_2$ , приходящаяся на фазу  $f_1$ ;  $l$  – протяженность границы в сечении, параллельном фронту превращения;  $S^{f1}$  – площадь сечения фазы  $f_1$ .

Капиллярное давление увеличивает химпотенциал углерода в сосуществующих фазах на величину  $\delta\mu_C = P^f V_C$ , где  $V_C$  – мольный объем углерода. В свою очередь, это приводит к увеличению равновесной концентрации углерода в феррите на межфазной границе:

$$\delta^{bond} X_C^{\alpha/f} = {}^eX_C^{\alpha} \frac{P^f V_C}{RT}. \quad (6)$$

### Выводы

1. Проведенными исследованиями получены выражения для распределения концентраций легирующих элементов в феррите перед фронтом превращения  $\alpha \rightarrow \gamma + \text{карбид}$ .

2. Установлено, что превращение стимулировано науглероживанием ферритного сплава железа с двумя  $\alpha$ -стабилизаторами, которые не образуют однотипных карбидов. В этом случае образуется двухфазный композит, армированный карбидом более сильного карбидообразующего элемента, второй элемент легирует матрицу. Во

время роста компоненты перераспределяются в феррите между фазами.

3. Показано, что в отличие от науглероженных двойных сплавов в данном случае для расчета концентрационных полей простой метод геометрической термодинамики неприменим.

4. Для численного решения трансцендентных уравнений и суммирования бесконечных рядов требуется применение вычислительной техники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мовчан А.В. Многофазные превращения при диффузионном изменении содержания углерода в железных сплавах / А.В. Мовчан, А.П. Бачурин, Л.Г. Педан // Доп. НАН України. – 2000. – №7. – С. 104-108.
2. Бунин К.П. Формирование пластинчато-стержневых карбидо-аустенитных колоний при насыщении сплава Fe-W-Cr-V-Mo углеродом / К.П. Бунин, В.И. Мовчан, Л.Г. Педан // Изв. ВУЗов. Черн. мет. – 1973. – №2. – С. 123-126.
3. Бунин К.П. Структурообразование при изотермическом науглероживании железных сплавов легированных молибденом и вольфрамом / К.П. Бунин, В.И. Мовчан, Л.Г. Педан // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 8. – С. 164-168.
4. Мовчан В.И. Морфологические особенности науглероженных железных сплавов / В.И. Мовчан, В.П. Герасименко, Л.Г. Педан // Изв. ВУЗов. Черн. мет. – 1979. – № 8. – С. 92-95.
5. Mullins W.W. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy / W.W. Mullins, R.F. Sekerka // J. Appl. Phys. – 1964. – №35, No. 2. – P. 444-451.
6. Jackson K.A. Lamellar and rod growth / K.A. Jackson, J.D. Hunt // Trans. Met. Soc. AIME. – 1966. – Vol. 226. – No.8. – P. 1129-1141.
7. Magnin P. Eutectic growth: a modification of the Jackson-Hunt theory / P. Magnin, R. Trivedi // Acta Metall. Mater. – 1991. – Vol. 39. – No.4. – P. 453-467.
8. Hillert M. Diffusion controlled growth of lamellar eutectics and eutectoids in binary and ternary systems / M. Hillert // Acta Metall. – 1971. – Vol.19. – No.8. – P. 769-778.