

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ КІНЕТИКИ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ У НИЗЬКОЛЕГОВАНІЙ КОНСТРУКЦІЙНІЙ СТАЛІ ДИЛАТОМЕТРИЧНИМ І РОЗРАХУНКОВИМ МЕТОДАМИ

І. М. ЧУЙКО¹, Е. В. ПАРУСОВ¹, С. В. БОБИРЬ¹,
Л. В. САГУРА^{1,2}, О. В. ПАРУСОВ¹

¹ Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, Дніпро;

² Friedrich Schiller University Jena, Єна, Німеччина

Здійснено порівняльний аналіз кінетики атермічного мартенситного перетворення у низьколегованій конструкційній сталі 30CrMnSi за допомогою дилатометричного і розрахункового методів. Показано, що на початковому етапі крива перебігу зсувного перетворення за моделлю Koistinen–Marburger добре узгоджується з експериментальними дилатометричними результатами, однак за подальшого зниження температури математичне моделювання зумовлює істотну похибку у визначенні об'ємної частки утвореного мартенситу. При цьому помилка розрахунків кількості мартенситної фази може досягати 20 vol.%. Запропоновано методику, яка враховує температури початку і завершення зсувного перетворення аустеніту та дає змогу отримати тісніший кореляційний зв'язок з дилатометричними даними сталі 30CrMnSi порівняно з моделлю Koistinen–Marburger. Одержані результати можна використати для вдосконалення існуючих режимів термічного оброблення, зокрема перерваного гартування, для підвищення точності прогнозування фазового складу низьколегованих конструкційних сталей.

Ключові слова: мартенсит, аустеніт, перетворення, фаза, моделювання.

A comparative analysis of the kinetics of athermal martensitic transformation in low-alloy 30CrMnSi structural steel using dilatometric and calculative methods has been carried out. It is shown that at the initial stage the evolution curve of shear transformation according to the Koistinen–Marburger model corresponds well to the experimental dilatometric data, but with further temperature decrease the mathematical modeling causes a significant error in determining the volume fraction of formed martensite. At the same time, the error in the calculations of the amount of the martensitic phase can reach 20 vol.%. The proposed method, which takes into account the temperatures of the beginning and completion of the shear transformation of austenite, allowed us to obtain a closer correlation with the dilatometric data of 30CrMnSi steel compared to the Koistinen–Marburger model. The obtained results can be used for the improvement of existing modes of heat treatment, including interrupted quenching, in order to increase the accuracy of predictive determination of phase composition in low-alloyed structural steels.

Keywords: martensite, austenite, transformation, phase, modeling.

Вступ. Фазові перетворення у металевих матеріалах у твердому стані можна класифікувати як дифузійні, які також називають реконструктивними, і бездифузійні – зсувні [1]. Дифузійне перетворення активують термічно і його швидкість можна контролювати перерозподілом атомів усередині матеріалу (тобто дифузії) або через межу поділу між вихідними фазами та продуктом перетворення. З іншого боку, бездифузійне перетворення зазвичай називають атермічним. Щоб дослідити перетворення у твердому стані, необхідно зареєструвати його еволюцію залежно від температури та часу [2]. Для цього необхідний моніторинг визначе-

ної фізичної властивості, пов'язаної з різними фазовими станами матеріалу (тобто аустеніту та мартенситу у разі мартенситного перетворення в сталі). Прикладами фізичних властивостей, які контролюють для вивчення перетворень, є твердість, питомий електричний опір, ентальпія (тепло, яке виділяється або поглинається), намагнетиченість тощо.

Для ізотермічного аналізу зразок нагрівають чи охолоджують до температури дослідження, після чого фізичну властивість реєструють за сталої температури залежно від часу. Такий аналіз дає змогу визначити енергію активації фазового перетворення [3]. За безперервної зміни температури зразок нагрівають або охолоджують зі сталою швидкістю, а досліджувану фізичну властивість реєструють як функцію температури.

Розширення металу – це безперервна або переривчаста зміна об'єму кристалічної ґратки, обумовлена зміною температури або фазовим перетворенням. Ця фізична природа робить дилатометричний аналіз потужним методом вивчення фазових перетворень у металевих сплавах [4–6]. Використовуючи спеціальні моделі аналізу, можна визначити кількість фаз як функцію температури або часу з дилатометричної кривої. Ретельний аналіз дилатометричних даних забезпечує кореляцію *in situ* з мікроструктурними механізмами, що реалізуються у досліджуваному матеріалі. Наприклад, фазове перетворення аустеніту в мартенсит або бейніт призводить до помітного об'ємного розширення, яке можна зареєструвати за змінами лінійних розмірів зразка, а відпуск мартенситу, навпаки, спричиняє поступове стиснення [7]. При цьому перерозподіл вуглецю між фазами також викликає незначне об'ємне розширення сталі [8]. Таким чином, деформація (зміна лінійних розмірів) досліджуваного зразка є важливою фізичною властивістю, яка пов'язана з різними фазовими станами металічних матеріалів, її широко використовують для аналізу кінетики фазових перетворень.

Існують різноманітні математичні моделі, які побудовані з використанням емпіричних даних і які можна використати для кількісного прогнозування розвитку мартенситного перетворення у різних типах сталей за переохолодження нижче температури його початку (M_s). Найвідомішою і широко застосовуваною є емпірична модель, запропонована Koistinen і Marburger (так звана модель K–M) [9]. Однак константу у моделі K–M отримано методом аналізу рентгенівських піків залишкового аустеніту в зразках, загартованих за кімнатної температури та температур нижче 0°C. Оскільки використовували експоненційну функцію, яка відповідає експериментальним результатам, їх метод не був аналізом *in situ* і практично неможливо підтвердити безперервну зміну об'ємної частки мартенситу під час охолодження. У зв'язку з цим модель K–M є дещо негнучкою і для того, щоб перетворення повністю завершилося, потрібне значне переохолодження, що може вносити певні неточності у результати розрахунків. Але, незважаючи на ці обмеження, простота є однією з основних причин, чому її широко застосовують впродовж понад 60 років.

Нижче для визначення кількості утворюваного мартенситу залежно від ступеня переохолодження запропоновано методику [10] з використанням двох модифікованих рівнянь K–M, які враховують не тільки температуру початку, але й завершення перетворення аустеніту, тому вона є універсальнішою і адекватнішою, ніж метод K–M.

Мета роботи – порівняти результати дилатометричного аналізу кінетики мартенситного перетворення у обраній конструкційній сталі з результатами математичного моделювання за допомогою класичної моделі K–M, а також запропонованої методики.

Матеріал і методика. Для досліджень обрано низьколеговану сталь 30CrMnSi (30XГСА), яку широко застосовують в Україні як конструкційний ма-

теріал для виготовлення деталей і вузлів, які вимагають підвищеної експлуатаційної довговічності й надійності, а саме, авіаційних компонентів, деталей двигунів внутрішнього згоряння, конструктивних елементів землеробної сільськогосподарської техніки та підземних прохідницьких комбайнів, компонентів подвійного призначення тощо. Хімічний склад досліджуваної сталі (wt%): 0,30 C; 0,86 Si; 1,02 Mn; 0,84 Cr; 0,023 S; 0,021 P; 0,005 N. Європейськими аналогами цієї сталі є марки 14331 (за чеським нормативом CSN 414331) і 30HGSA (за польським нормативом PN-89/H-84030/04).

Сталь виплавлена у промислових умовах у кисневому конверторі з подальшим комплексним розкисненням та позапічним обробленням на установці ківш-під для остаточного доведення хімічного складу та усереднення температури рідкого розплаву перед розливанням. Сталь розлита на машині безперервного лиття у заготовки з поперечним перерізом 150×150 mm. Далі безперервнолиту заготовку піддавали гарячому деформуванню до діаметра 13 mm з подальшим регульованим охолодженням на лінії Стелмор.

Для дилатометричних досліджень з прокату Ø 13 mm на прецизійному автоматичному станку Presi Mecatome T210 (Франція) вирізали зразки у вигляді призми з перерізом 2×2 mm і довжиною 10 mm. Досліджували за допомогою гартувально-деформаційного дилатометра LINSEIS L78 RITA (Німеччина) з комп'ютерним управлінням. Він забезпечує робочу температуру в діапазоні –150...+1600°C і дає змогу нагрівати та охолоджувати зі швидкістю до 2500°C/s.

Математичне моделювання і аналіз кінетики мартенситного перетворення здійснювали з використанням персонального комп'ютера за допомогою табличного процесора Microsoft Excel та програмного пакета OriginPro.

Результати та їх обговорення. За допомогою дилатометричного дослідження гартування з аустенітної області визначили критичні температури відповідних перетворень (рис. 1a).

Встановлено, що за нагрівання аустеніт починає утворюватись за температури 741°C і повністю аустенітної структури сталь набуває при 835°C. З огляду на це, оптимальним температурним діапазоном нагрівання перед початком гартування з аустенітної області можна вважати 870...890°C. Швидкість охолодження 100°C/s обрали для запобігання утворення інших фаз, крім мартенситу. Початок мартенситного перетворення спостерігали при 363°C (температура M_s), а його завершення – за 170°C (температура M_F).

Класичною моделлю аналізу, запропонованою для розрахунку об'ємної частки фаз за дилатометричною кривою, є правило важеля [11]. Як показано на рис. 1b, пунктирні лінії є екстраполяцією кривих стиснення аустеніту та мартенситу під час гартувального охолодження і їх розраховують регресією дилатометричних даних [12]. Припускаючи, що об'ємна частка фаз пропорційна деформації розтягування, можна розрахувати об'ємну частку фази V_α , яка утворилася за конкретної температури, використовуючи відповідні довжини відрізків A і $(A + B)$ на рис. 1b:

$$V_\alpha = A / (A + B) . \quad (1)$$

Відомо, що за зниження температури аустеніт стискається лінійно. Коефіцієнт теплового розширення аустеніту приблизно дорівнює $(2,43 \pm 0,13) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [12]. Лінійне рівняння термічного стиснення аустеніту можна отримати апроксимацією дилатометричних даних (рис. 1b) у однофазній аустенітній області відповідно до виразу:

$$\varepsilon_\gamma = aT + b , \quad (2)$$

де ε_γ – виміряна деформація під час охолодження аустеніту; T – температура; a , b – коефіцієнти лінійного рівняння.

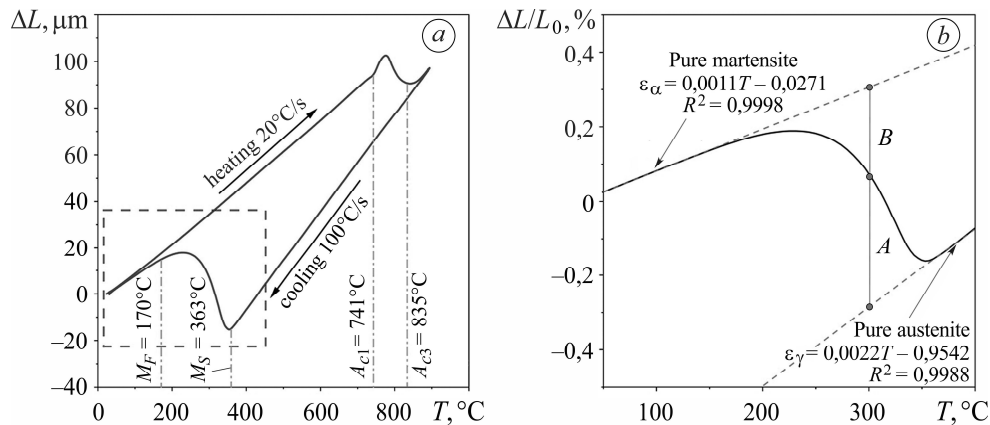


Рис. 1. Дилатограма гартування досліджуваної сталі з аустенітної області та критичні температури фазових перетворень (а) і розраховані лінійні рівняння термічного стиснення аустеніту і мартенситу (b) (збільшена ділянка, виділена штриховим прямокутником (а)).

Fig. 1. Dilatogram of the process of quenching the studied steel from the austenite region and critical temperatures of phase transformations (a) and calculated linear equations of thermal compression of austenite and martensite (b) (the area defined by a dashed rectangle (a)).

Аналогічній закономірності підпорядковується і термічне стиснення мартенситу під час охолодження, коли лінійне рівняння зміни можна отримати апроксимацією дилатометричної кривої (рис. 1b) після закінчення мартенситного перетворення:

$$\varepsilon_{\alpha} = cT + d, \quad (3)$$

де ε_{α} – виміряна деформація під час охолодження мартенситу; c, d – коефіцієнти лінійного рівняння.

Враховуючи, що загальна деформація металевого зразка ε під час перетворення підпорядковується співвідношенню за правилом важеля, а деформації фаз дорівнюють зміні довжини зразка за конкретної температури [2] (регресійні лінійні рівняння на рис. 1b), за допомогою рівнянь (2) і (3) об'ємну частку утвореного мартенситу можна визначити так:

$$V_{\alpha} = (\varepsilon - \varepsilon_{\gamma}) / (\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\gamma}). \quad (4)$$

Як відзначено раніше, емпірична модель К–М отримана з урахуванням лише впливу переохолодження на утворення мартенситу [9]:

$$V_{\alpha} = 1 - \exp[-0,011(M_S - T)], \quad (5)$$

де V_{α} – об'ємна частка аустеніту, який перетворюється у мартенсит; M_S – температура початку мартенситного перетворення; T – температура гартування.

Запропонована методика [10] визначення кількості утворюваного мартенситу заснована на модифікованих рівняннях К–М, які враховують не тільки температуру початку, але й закінчення перетворення аустеніту, підвищуючи при цьому точність розрахунків:

$$V_{\alpha} = A_m \left(1 - \exp \left[-k_{\alpha} \frac{(M_S - T)}{(T - M_F)} \right] \right), \quad (6)$$

$$V_{\alpha} = 1 - \frac{\exp[-k_{\alpha}(M_S - T)] - \exp[-k_{\alpha}(M_S - M_F)]}{1 - \exp[-k_{\alpha}(M_S - M_F)]}, \quad (7)$$

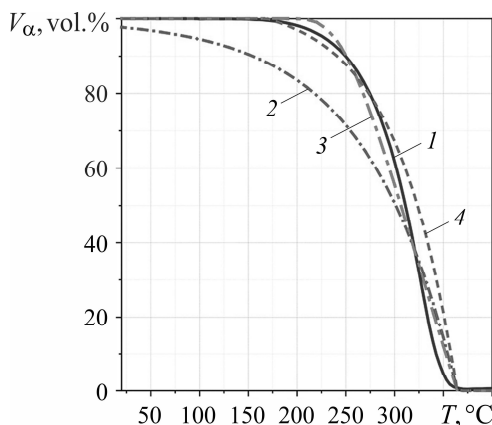
де A_m – об'ємна частка аустеніту, який зберігся до температури M_S ; M_F – температура завершення утворення мартенситу; k_{α} – коефіцієнт, який характеризує швидкість утворення мартенситу.

Варіювання коефіцієнта k_α у рівняннях (6) і (7) дає змогу описувати різноманітну кінетику перетворення аустеніту в мартенсит з урахуванням температур M_S та M_F для сплавів конкретного хімічного складу.

Використовуючи рівняння (5) (модель К–М), рівняння (6) і (7) (запропонована методика) та рівняння (4) (правило важеля), можна визначити об'ємну частку мартенситу, який утворився під час гартувального охолодження сталі 30CrMnSi, у будь-який момент часу. Графічна інтерпретація відповідних розрахунків наведена на рис. 2. Для рівнянь (6) і (7) методом аналітичного підбору визначили коефіцієнти k_α для досліджуваної сталі, які дорівнювали 1,65 і 0,0194, відповідно, і забезпечили найкращий кореляційний зв'язок розрахункових кривих з дилатометричними результатами.

Рис. 2. Залежність кількості утвореного мартенситу в сталі 30CrMnSi за безперервного охолодження від температури: 1 – розрахована з використанням правила важеля за дилатометричною кривою; 2 – за моделлю К–М; 3, 4 – за запропонованою методикою (рівняння (6) і (7), відповідно).

Fig. 2. Martensite fraction in 30CrMnSi steel during continuous cooling depending on temperature: 1 – calculated using the lever rule according to the dilatometric curve; 2 – the K–M model; 3, 4 – proposed method (Eq. (6) and (7), respectively).



Аналіз кривих перетворення (рис. 2) показав, що об'ємна частка мартенситу, передбачена на основі експоненційної функції моделі К–М, швидко збільшується з утворенням С-подібної кривої, а результати дилатометричного дослідження – функціональна крива об'ємної частки мартенситу у часі залежно від температури більше нагадує сигмоїдальну (S-подібну) форму. При цьому вона вказує на те, що перетворення завершується за меншого переохолодження (тобто за вищих температур). Криві, побудовані за результатами розрахунків за запропонованою методикою, на початковій стадії зсувного перетворення більше корелюють з кривою моделі К–М, але за розвитку перетворення, особливо після досягнення об'ємної частки мартенситу більше 50%, починають корелювати з дилатометричними результатами.

Порівняльний аналіз результатів розрахунків за розглянутими методиками для різних умовних моментів гартувального охолодження (рис. 2) засвідчив, що на початковій стадії мартенситного перетворення (до температур $\sim 330\ldots 310^\circ\text{C}$) всі методи дають достатньо близькі результати, лише розрахунки за рівнянням (7) завищують ступінь реалізації перетворення. За подальшого зниження температури кількість утвореного мартенситу за результатами дилатометрії та запропонованої методики починає перевищувати аналогічний показник, розрахований за моделлю К–М. У діапазоні температур $270\ldots 170^\circ\text{C}$ ця різниця може досягати 20 vol.%. На кінцевій стадії мартенситного перетворення (> 90 vol.% розпаду аустеніту) найкращий кореляційний зв'язок з дилатометричними результатами показало рівняння (7), а рівняння (6) дещо завищує кількість утвореної фази.

Як зазначено вище, за результатами дилатометричного аналізу за температури 170°C мартенситне перетворення завершується, але метод К–М при цьому показує наявність ~ 12 vol.% залишкового аустеніту, який поступово перетворюється у мартенсит під час подальшого охолодження до кімнатної температури.

Ця особливість, імовірно, пов'язана зі згадуваною раніше емпіричною константою 0,011 у експоненціальній функції рівняння К–М, а також з відсутністю у ньому прямого зв'язку з температурою M_F .

Отримані результати підтверджують літературні дані [13], а саме, що модель К–М добре узгоджується з експериментальними результатами лише на початковому етапі мартенситного перетворення. За використання моделі К–М для проєктування режимів термічного оброблення вуглецевих і низьколегованих сталей, зокрема перерваного гартування, для отримання певного співвідношення фаз (аустеніту та мартенситу) слід враховувати встановлену особливість за суттєвого переохолодження нижче температури M_S , щоб запобігти помилковим результатам розрахунків фазового складу і, як наслідок, невідповідності комплексу механічних властивостей металу цільовим показникам.

Окремо слід відзначити, що застосування правила важеля під час аналізу дилатометричної кривої мартенситного перетворення сталі за деякими літературними джерелами [13, 14] теж може призводити до певних похибок у визначенні об'ємних часток фаз. У праці [13] повідомили, що помилки вимірювань об'ємних часток фаз за правилом важеля під час аналізу атермічного мартенситного перетворення можуть виникати через неврахування впливу структурних напружень, зумовлених зсувним характером утворення нової фази, а також наявність температурного градієнта в зразках за гартувального охолодження.

Крива перетворення, розрахована на підставі рівняння (6), найкраще корелює з дилатометричними результатами від температури M_S і до утворення ~ 90 vol.% мартенситу. Рівняння (7) показує найліпший кореляційний зв'язок з дилатограмою на кінцевій стадії мартенситного перетворення (70 vol.% мартенситу і більше). Враховуючи це, рівняння (6) можна вважати універсальним з погляду загального аналізу мартенситного перетворення у дослідній сталі, а рівняння (7) доцільно використовувати у випадках, коли важливим є точне визначення співвідношення аустеніт/мартенсит на кінцевому етапі перетворення, наприклад, за реалізації технології Quenching and Partitioning [15] або інших комплексних режимів термічного оброблення легованих сталей [16].

ВИСНОВКИ

Виконано порівняльний аналіз результатів математичного моделювання кінетики атермічного мартенситного перетворення у низьколегованій конструкційній сталі 30CrMnSi за допомогою рівняння К–М і запропонованої методики. Встановлено, що на початковому етапі зсувного перетворення прогнозна крива мартенситної фракції, побудована на підставі моделі К–М, достатньо добре узгоджується з експериментальними дилатометричними результатами. За подальшого зниження температури кількість утвореного мартенситу за дилатометричними даними починає перевищувати аналогічний показник, розрахований за рівнянням К–М, при цьому похибка розрахунків може досягати 20 vol.%. У момент завершення мартенситного перетворення за результатами дилатометричного аналізу рівняння К–М показує суттєву кількість залишкового аустеніту в сталі (~ 12 vol.%), що свідчить про певну недосконалість цієї моделі. Запропонована методика, яка враховує не тільки температуру початку, але й закінчення зсувного перетворення аустеніту, показала набагато кращий кореляційний зв'язок розрахункових результатів з дилатометричною кривою сталі 30CrMnSi порівняно з моделлю К–М. Одне із запропонованих експоненційних рівнянь можна вважати універсальним з погляду загального аналізу кінетики атермічного мартенситного перетворення у дослідній сталі, а інше слід використовувати у випадках, коли пріоритетним є точне визначення співвідношення фаз аустеніт/мартенсит на кінцевому етапі зсувного перетворення. Встановлені особливості слід враховувати для вдосконалення існуючих або проєктування нових режимів термічного оброб-

лення, зокрема перерваного гартування, наприклад, сталей з TRIP-ефектом або двофазних сталей, для запобігання отримання помилкових результатів прогнозування фазового складу і, як наслідок, невідповідності механічних властивостей металу цільовим показникам.

Автори висловлюють подяку Dr.-Ing. Stephanie Lippmann з Friedrich Schiller University Jena і Prof. Dr. Maik Kunert з Ernst-Abbe-Hochschule Jena (Єна, Німеччина) за сприяння у виконанні експериментальної частини дослідження.

1. Christian J. W. The Theory of transformations in metals and alloys. – Oxford: Pergamon, 2002. – 1200 p.
2. Mittemeijer E. J. Review Analysis of the kinetics of phase transformation // J. Mater. Sci. – 1992. – **27**. – P. 3977–3987. DOI: 10.1007/BF01105093
3. Diffusion model of austenite decomposition with considering its stabilization in alloyed steel / S. Bobyr, E. Parusov, T. Golubenko, and I. Chuiko // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2022. – **44**, № 1. – P. 31–45. DOI: 10.15407/mfint.44.01.0031
4. Kop T. A., Sietsma J., and Van Der Zwaag S. Dilatometric analysis of phase transformations in hypo-eutectoid steels // J. Mater. Sci. – 2001. – **36**. – P. 519–526. DOI: 10.1023/A:1004805402404
5. Quantification of phase transformation kinetics under thermomechanical conditions using dilatometry data / S. Salari, M. Naderi, U. Prah, and W. Bleck // Adv. Mater. Res. – 2012. – **622–623**. – P. 581–584. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.581
6. Dilatometric analysis of the austenite decomposition in undeformed and deformed low-carbon structural steel / M. Morawiec, A. Skowronek, M. Król, and A. Grajcar // Materials. – 2020. – **13**, № 23. – Article number 5443. DOI: 10.3390/ma13235443
7. The influence of structural transformations on mechanical properties of welded joints of armoured steels / V. A. Kostin, V. D. Pozniakov, O. M. Berdnikova, V. V. Zhukov, T. O. Alekseyenko, and I. I. Alekseyenko // Materials Science. – 2021. – **56**, № 4. – P. 472–480. DOI: 10.1007/s11003-021-00453-1
8. Design of tough, ductile direct quenched and partitioned advanced high-strength steel with tailored silicon content / S. Ghosh, P. Kaikkonen, V. Javaheri, A. Kaijalainen, I. Miettunen, M. Somani, J. Komi, and S. Pallaspuro // J. of Mater. Res. and Technol. – 2022. – **17**. – P. 1390–1407. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.073
9. Koistinen D. P. and Marburger R. E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels // Acta Metallurgica. – 1959. – **7**. – P. 59–60.
10. Shear transformation of austenite in steels considering stresses' effects / S. V. Bobyr, E. V. Parusov, G. V. Levchenko, A. Yu. Borisenko, and I. M. Chuiko // Progress in Physics of Metals. – 2022. – **23**, № 3. – P. 379–410. DOI: 10.15407/ufm.23.03.379
11. ASTM International (A1033-18). Standard practice for quantitative measurement and reporting of hypoeutectoid carbon and low-alloy steel phase transformations. – 2018. – 14 p. DOI: 10.1520/A1033-18
12. Yang H.-S. and Bhadeshia H. K. D. H. Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature // Mat. Sci. Tech. – 2007. – **23**, № 5. – P. 556–560. DOI: 10.1179/174328407X176857
13. Liu L. and Guo B. Dilatometric analysis and kinetics research of martensitic transformation under a temperature gradient and stress // Materials. – 2021. – **14**. – P. 7271. DOI: 10.3390/ma14237271
14. Gomez M., Medina S. F., and Caruana G. Modelling of phase transformation kinetics by correction of dilatometry results for a ferritic Nb-microalloyed steel // ISIJ Int. – 2003. – **43**. – P. 1228–1237. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1228
15. Influence of the modes of heat treatment on the strength and cyclic crack-growth resistance of 65G steel / O. P. Ostash, V. V. Kulyk, V. D. Pozniakov, O. A. Haivoronskyi, and V. V. Vira // Materials Science. – 2019. – **54**, № 6. – P. 776–782. DOI: 10.1007/s11003-019-00263-6
16. Prediction of the structural state of the working layer of large-size rolls during thermal hardening / E. V. Parusov, S. V. Bobyr, I. Yu. Prykhodko, I. M. Chuiko, and S. S. Zakharchuk // Metal Sci. and Heat Treat. of Met. – 2023. – № 1(100). – P. 39–45. DOI: 10.30838/J.PMHTM.2413.280323.39.943

Одержано 06.11.2023