

文章编号:1673-5005(2006)03-0093-04

Fe-C-X 系合金针状铁素体在奥氏体贫碳区 先共析转变的热力学分析

许晓锋¹, 雷 毅¹, 余圣甫²

(1. 中国石油大学 机电工程学院, 山东 东营 257061; 2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:针状铁素体组织强度高、韧性好, 基于氧化物夹杂形核, 有很强的自身细化晶粒的能力, 获得大量超细针状铁素体组织是超级钢研究的主要发展方向。建立了 Fe-C-X 系合金针状铁素体在奥氏体贫碳区先共析转变的热力学模型, 并对 Q235 钢进行了数值模拟。结果表明, 针状铁素体在实际相变开始温度(约 923 K)的相变驱动力(绝对值)为 450~740 J/mol, 而且随着贫碳区碳含量的减少而增加。该模型可获得比以往扩散模型更大的相变驱动力, 从热力学角度来讲, 针状铁素体在奥氏体贫碳区很可能具有先共析转变的相变过程。

关键词:Fe-C-X 系合金; 针状铁素体; 贫碳区; 扩散模型; 热力学分析

中图分类号:TG 401

文献标识码:A

Thermodynamic analysis of pre-eutectoid transition of acicular ferrite in carbon-depleted regions of austenite in Fe-C-X alloys

XU Xiao-feng¹, LEI Yi¹, YU Sheng-fu²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Acicular ferrite microstructure has high strength and good toughness, nucleates around oxide inclusions and possesses strong grain-refining ability by itself. The main development direction of the ultra steel research is to get a great many of acicular ferrites. A thermodynamic model of pre-eutectoid transition of acicular ferrite in carbon-depleted regions of austenite was established, and used in the numerical simulation of Q235 steel. The results show that the absolute value range of driving force of acicular ferrite formation at 923 K is from 450 to 740 J/mol, and the driving force in carbon depleted region increases with the reduction of carbon concentration. The driving force calculated by this model can be larger than that by any other diffused model. So in aspect of thermodynamics, acicular ferrite is most likely to transform in pre-eutectoid way in carbon-depleted regions of austenite.

Key words: Fe-C-X alloys; acicular ferrite; carbon-depleted region; diffused model; thermodynamic analysis

目前,关于钢铁材料组织超细化研究已取得许多重要成果,但困扰超细晶粒钢的焊接问题尚未得到彻底解决,严重制约了超细晶粒钢的应用^[1]。大量研究发现,针状铁素体强度高、韧性好,在非金属夹杂物(氧化物)上形核,有很强的自身细化晶粒的能力。基于针状铁素体组织的超细晶粒钢有望解决其焊接问题。针状铁素体(acicular ferrite, AF)又称为晶内铁素体,是一种热力学非平衡组织。晶内铁

素体板条的平均尺寸为 0.1~3.0 μm ,板条内有细小碳化物与达 $10^8 \sim 10^{10}$ 条/ cm^2 的高密度位错,板条之间相互连锁,分布在原奥氏体晶内。一方面晶内铁素体能使钢的晶粒细小化,另一方面晶内铁素体板条之间为大角度晶界,板条内的微裂纹解理跨越晶内铁素体时要发生偏转,扩展需消耗很高的能量。因此,AF 具有很高的强度和韧性^[2]。超级钢研究的主要方向就是获得尽量多的针状铁素体组

收稿日期:2005-09-02

基金项目:国家重点自然科学基金(50334050)和上海宝钢集团公司联合资助项目;中国石油大学(华东)研究生创新基金资助项目(S2006-22)

作者简介:许晓锋(1982-),男(汉族),四川自贡人,硕士研究生,从事材料成型及控制工程的研究。

织。针状铁素体实质上就是晶内形核的贝氏体铁素体^[3-4],因此可借助贝氏体相变理论来研究 AF 相变,但目前对此尚未形成统一的理论。笔者从扩散角度对针状铁素体组织的相变热力学进行分析,基于预相变形成贫碳区的事实^[5],建立奥氏体贫碳区先共析转变数学模型,利用此模型对 Fe-C-X 系合金针状铁素体相变进行热力学计算。

1 传统的扩散模型

传统的扩散模型有两种^[6]:一是先共析转变,即由奥氏体中析出先共析针状铁素体,由于转变不完全,组织中还保留残余奥氏体,这一过程可用如下方程表示: $\gamma \rightarrow \text{AF} + \gamma_1$;二是类似珠光体转变,奥氏体分解为平衡浓度铁素体及渗碳体,即 $\gamma \rightarrow \text{AF} + \text{Fe}_3\text{C}$ 。

1.1 先共析转变的驱动力

根据超组元算法,按下式计算先共析针状铁素体的驱动力:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \text{AF} + \gamma_1} =$$

$$RT \left[x_0 \ln \frac{a_{\text{C}}^{\gamma/\text{AF}}|_{x_{\gamma/\text{AF}}} + (1-x_0) \ln \frac{a_{\text{S}}^{\gamma/\text{AF}}|_{x_{\gamma/\text{AF}}}}{a_{\text{C}}^{\gamma}|_{x_0} a_{\text{S}}^{\gamma}|_{x_0}} \right]. \quad (1)$$

式中, R 为气体常数; T 为温度, K; x_0 为碳在母相奥氏体中的摩尔分数; $x_{\gamma/\text{AF}}$ 为 $\gamma/(\gamma + \text{AF})$ 界面相界成分; $a_i^j|_x$ 为成分 x 的合金元素 i (碳, 超组元) 在 j (奥氏体, 奥氏体/针状铁素体界面处奥氏体) 相中的活度。将 KRC (Kaufman-Radcliffe-Cohen) 模型^[7]的活度表达式代入式(1), 得

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \text{AF} + \gamma_1} = RT \times$$

$$\left[x_0 \ln \frac{(1-e^{\varphi})(1-Z_{\gamma}x_0)}{(Z_{\gamma}-1)(x_0e^{\varphi})} + \frac{1-x_0}{Z_{\gamma}-1} \ln \frac{(1-x_0)e^{\varphi}}{1-Z_{\gamma}x_0} \right]. \quad (2)$$

式中, Z_{γ} 为间隙配位数。

1.2 类珠光体转变的驱动力

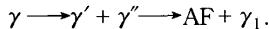
$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \text{AF} + \text{Fe}_3\text{C}} = (1-x_0) \Delta G_{\text{S}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_0 (\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - \Delta \bar{H}_{\gamma} + \Delta \bar{S}_{\gamma}^{\text{rs}} T) - \frac{RT}{Z_{\gamma}-1} [(1-Z_{\gamma}x_0) \ln(1-Z_{\gamma}x_0) - (1-x_0) \ln(1-x_0) + x_0 (Z_{\gamma}-1) \ln x_0]. \quad (3)$$

式中, $\Delta G_{\text{S}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 为超组元 S 与 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变相联系的自由能变化; $\Delta \bar{H}_{\gamma}$, $\Delta \bar{S}_{\gamma}^{\text{rs}}$ 分别为碳在奥氏体中的偏摩尔焓和偏摩尔非配置熵; $\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为渗碳体的生成自由能变化, 对 Darken 和 Gurry 的实验数据^[8]进行回归得

$$\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} = 22344 + 6.64T - 0.056T^2 + 0.28 \times 10^{-4}T^3. \quad (4)$$

2 贫碳区扩散相变模型的建立

针状铁素体在奥氏体贫碳区的形成机制可表示为



式中, γ 为母相奥氏体 (x_0); γ' , γ'' 和 AF 分别为贫碳区奥氏体 (x_d)、富碳区奥氏体及针状铁素体; γ_1 为残余奥氏体。

第一阶段表示在针状铁素体预相变过程中形成奥氏体贫碳区及富碳区, 由碳原子向晶体缺陷处的扩散偏聚引起; 第二阶段表示 AF 在奥氏体贫碳区先共析型形核及长大。因此, 针状铁素体的相变驱动力 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \text{AF} + \gamma_1}$ 等于形成贫碳区的驱动力与 AF 在奥氏体贫碳区先共析型转变驱动力 $\Delta G^{\gamma' \rightarrow \text{AF} + \gamma_1}$ 之和, 即

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \text{AF} + \gamma_1} = \Delta G' + \Delta G^{\gamma' \rightarrow \text{AF} + \gamma_1}. \quad (5)$$

针状铁素体预相变过程的自由能变化为

$$\Delta G_I = \Delta G' + \Delta G^{\gamma' \rightarrow \gamma' + \gamma''}.$$

式中, $\Delta G'$ 为碳原子向晶界偏聚引起的体系自由能的增量, 是预相变的驱动力; $\Delta G^{\gamma' \rightarrow \gamma' + \gamma''}$ 为母相奥氏体形成贫碳区和富碳区的 Gibbs 自由能增量, 是预相变的阻力。热力学上, 形成稳定贫碳区的条件为 $\Delta G_I = 0$, 则

$$\Delta G' = -\Delta G^{\gamma' \rightarrow \gamma' + \gamma''} = -\{x_d [\mu_{\text{C}}^{\gamma'}(x_d) - \mu_{\text{C}}^{\gamma}(x_0)] + (1-x_d) [\mu_{\text{S}}^{\gamma'}(x_d) - \mu_{\text{S}}^{\gamma}(x_0)]\} =$$

$$x_d RT \ln \frac{a_{\text{C}}^{\gamma}|_{x_0}}{a_{\text{C}}^{\gamma'}|_{x_d}} + (1-x_d) RT \ln \frac{a_{\text{S}}^{\gamma}|_{x_0}}{a_{\text{S}}^{\gamma'}|_{x_d}}. \quad (6)$$

$\Delta G^{\gamma' \rightarrow \text{AF} + \gamma_1}$ 可由式(1)推得, 于是

$$\Delta G^{\gamma' \rightarrow \text{AF} + \gamma_1} = RT \left[x_d \ln \frac{a_{\text{C}}^{\gamma}|_{x_0} a_{\text{C}}^{\gamma/\text{AF}}|_{x_{\gamma/\text{AF}}}}{(a_{\text{C}}^{\gamma'}|_{x_d})^2} + (1-x_d) \ln \frac{a_{\text{S}}^{\gamma}|_{x_0} a_{\text{S}}^{\gamma/\text{AF}}|_{x_{\gamma/\text{AF}}}}{(a_{\text{S}}^{\gamma'}|_{x_d})^2} \right]. \quad (7)$$

将 KRC 模型的活度表达式代入式(7), 得

$$\Delta G^{\gamma' \rightarrow \text{AF} + \gamma_1} = RT \{x_d \left[\ln \frac{x_0}{1-Z_{\gamma}x_0} + \ln \frac{1-e^{\varphi}}{(Z_{\gamma}-1)e^{\varphi}} + 2 \ln \frac{1-Z_{\gamma}x_d}{x_d} \right] + \frac{1-x_d}{Z_{\gamma}-1} \left[\ln \frac{(1-Z_{\gamma}x_0)e^{\varphi}}{1-x_0} + 2 \ln \frac{1-x_d}{1-Z_{\gamma}x_d} \right] \}. \quad (8)$$

3 模拟结果及其分析

实验材料选取工业用普通碳素钢 Q235 连铸坯, 其化学成分包括: C, Si, Mn, S, P, Al, Ti, O, N, 相

应的质量分数(%)分别为0.18,0.21,0.60,0.020,0.016,0.0082,<0.005,0.017,0.0059。

图1为Q235钢AF在实际相变开始温度(约923 K^[9])相变驱动力和奥氏体贫碳区碳含量的关系。

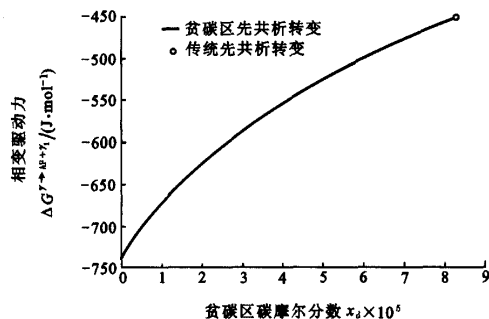


图1 AF在923 K相变驱动力和贫碳区碳含量的关系

图1清楚地表明,AF相变驱动力随奥氏体贫碳区含碳量的减少而增加;圆圈处对应的相变驱动力即为传统先共析转变的相变驱动力。这与亚共析钢随奥氏体含碳量减少、过冷奥氏体稳定性降低的规律是相符的。AF在贫碳区实际相变开始温度的相变驱动力(绝对值)为450~740 J/mol。

图2为不同温度下Q235钢AF按传统先共析转变和贫碳区先共析转变计算的相变驱动力。

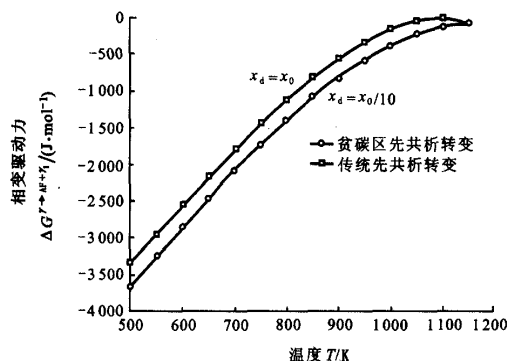


图2 传统先共析转变和贫碳区先共析转变相变驱动力与温度的关系

由图2可见,整个模拟温度区间内(500~1150 K),AF相变驱动力随温度降低而增大,奥氏体贫碳区(碳含量 $x_d = x_0/10$)先共析转变的相变驱动力比传统先共析转变($x_d = x_0$)的相变驱动力大。

图3中给出了Q235钢AF按类珠光体转变和贫碳区先共析转变计算的相变驱动力与温度的关系曲线。以往的研究表明^[6],贝氏体铁素体以类珠光体方式转变($\gamma \rightarrow \text{AF} + \text{Fe}_3\text{C}$)的驱动力最大(负得

最多),但本研究表明,AF贫碳区先共析扩散模型可获得更大的相变驱动力。

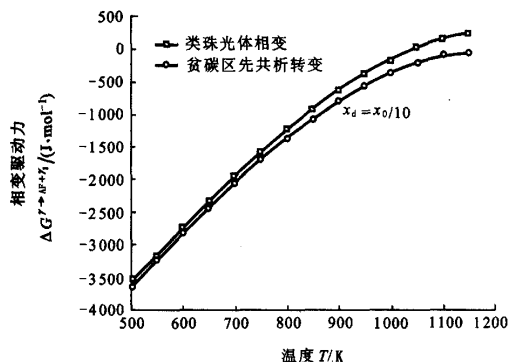


图3 类珠光体转变模型和贫碳区先共析转变模型相变驱动力与温度的关系

图4为Q235钢AF在实际相变开始温度(约923 K)类珠光体转变和贫碳区先共析转变相变驱动力与奥氏体贫碳区碳含量的关系曲线。可见,当贫碳区碳摩尔分数 $x_d < 5.3 \times 10^{-5}$ ($\approx 0.64x_0$),贫碳区先共析扩散相变模型的相变驱动力大于类珠光体方式转变的相变驱动力。随着奥氏体贫碳区碳含量的降低两者差值增加,最长达222 J/mol。这表明,从热力学角度分析,AF按奥氏体贫碳区先共析扩散模型转变是完全可能的。

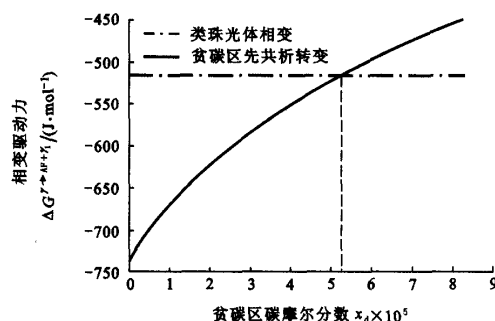


图4 AF类珠光体转变和贫碳区先共析转变相变驱动力与奥氏体贫碳区碳含量的关系

4 结论与建议

(1)基于预相变形成奥氏体贫碳区的特点,根据KRC热力学模型,建立了AF在奥氏体贫碳区先共析扩散相变模型,相变驱动力绝对值随贫碳区碳含量和相变温度的降低而不断增大。

(2)奥氏体贫碳区先共析扩散相变模型可获得比以往扩散模型更大的AF相变驱动力;在实际相变开始温度,当奥氏体贫碳区的碳含量降低到奥氏

体平均碳含量的0.64倍以下时,贫碳区先共析扩散相变模型获得比类珠光体方式转变更大的相变驱动力,且随着奥氏体贫碳区碳含量的降低两者相差更大。AF在奥氏体贫碳区先共析扩散转变在热力学上是完全可能的。

(3)为研究方便,本文中只是从扩散角度分析了针状铁素体在奥氏体贫碳区的热力学可能性,至于切变转变的可能性及两者间的联系还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 雷毅,余圣甫,许晓锋.微米级超细晶粒钢细化技术的研究进展[J].兵器材料科学与工程,2005,28(2):62-66.
LEI Yi, YU Sheng-fu, XU Xiao-feng. Research progress of fining technology for micro-scale ultra-fine grain steel [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 28(2):62-66.
- [2] 余圣甫,雷毅,黄安国,等.氧化物冶金技术及其应用[J].材料导报,2004,18(8):50-52.
YU Sheng-fu, LEI Yi, HUANG An-guo, et al. Oxides metallurgy technology and its application [J]. Materials Review, 2004, 18(8):50-52.
- [3] 张国栋,李志远,王永生,等.低合金高强度钢焊缝针状铁素体转变动力学及其仿真[J].电焊机,2002,32(6):9-12.
ZHANG Guo-dong, LI Zhi-yuan, WANG Yong-sheng, et al. Calculation and simulation of AF transformation kinetics in HSLA steel weld [J]. Electric Welding Machine, 2002, 32(6):9-12.
- [4] 张德勤,雷毅,刘志义.微合金钢焊缝金属中的针状铁素体[J].石油大学学报:自然科学版,2003,27(4):141-145.
ZHANG De-qin, LEI Yi, LIU Zhi-yi. Acicular ferrite in weld metal of micro-alloy steel [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2003, 27(4):141-145.
- [5] 贾虎生,康沫狂.贝氏体预转变研究[J].金属热处理学报,1998,19(2):6-10.
JIA Hu-sheng, KANG Mo-kuang. Study on pre-bainitic transformation [J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1998, 19(2):6-10.
- [6] 方鸿生,王家军,杨志刚,等.贝氏体相变[M].北京:科学出版社,1999:321-323.
- [7] 徐祖耀.相变原理[M].北京:科学出版社,1988:90-91.
- [8] DARKEN L S, GURRY R W. Physical chemistry of metals [M]. New York: McGraw-Hill, 1953:397, 401.
- [9] 韩顺昌.针状铁素体的物理冶金学[J].材料开发与应用,1995,10(5):2-7.
HAN Shun-chang. Physical metallurgy of acicular ferrite [J]. Development and Application of Material, 1995, 10(5):2-7.

(编辑 修荣荣)

(上接第92页)

- [4] CLARK R K, BICKHAM K L. A mechanistic model for cuttings transport [R]. SPE 28306, 1994.
- [5] STEPHANE Saintpere, YANNICK Marcillat. Hole cleaning capabilities of foams compared to conventional fluids [R]. SPE 63049, 2000.
- [6] 韩占忠,王敬,兰小平. FLUENT 流体工程仿真计算实例与应用 [M]. 北京:北京理工大学出版社, 2004.
- [7] 李兆敏,蔡国琰.非牛顿流体力学 [M]. 东营:石油大学出版社, 2001.

(编辑 沈玉英)

中国石油大学(华东)“分支井钻井完井设计技术研究”通过验收

由中国石油大学(华东)孙宝江教授主持完成的中石油“十五”科技攻关项目“分支井钻井完井设计技术研究”,日前通过了中石油辽河油田组织的验收。科研人员在对国内外分支井钻井完井技术广泛调研基础上,根据辽河油田的地质特征,研究得到了符合辽河油田地质和油藏特征的分支井轨迹设计方法、分支井最佳的开窗位置;研究了分支井特有的钻井工艺所需要的钻具组合,设计了能满足工程实际需要的钻具和分支井完井管柱方案;用有限元理论给出了分支井弯曲井段套管径向变形计算方法;完成了分支井钻井完井设计软件的开发。

(摘自中国石油大学(华东)校园网)