

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Пасынков Александр Юрьевич

**Термодинамика и кинетика эволюции структуры и фазового состава
низколегированных сталей при аустенитизации и горячей деформации**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Попов Владимир Владимирович

Екатеринбург – 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С КАРБОНИТРИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	11
1.1 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРИ АУСТЕНИТИЗАЦИИ	11
1.1.1 Термодинамическое моделирование	11
1.1.2 Моделирование эволюции карбонитридных выделений	15
1.1.3 Прогнозирование среднего размера аустенитного зерна	20
1.2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ	23
1.2.1 Полуэмпирические модели эволюции микроструктуры	26
1.2.2 Модели структурообразования при горячей деформации и последующем отжиге, основанные на методе внутренней переменной.....	33
1.3 ВЫВОДЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.	38
2 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА СТАЛИ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКЕ В АУСТЕНИТНОЙ ОБЛАСТИ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	41
2.1 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si	41
2.1.1 Термодинамические параметры, учитывающие влияние алюминия	42
2.1.2 Термодинамические параметры, учитывающие влияние хрома	45
2.1.3 Термодинамические параметры, учитывающие влияние марганца.....	47
2.1.4 Термодинамические параметры, учитывающие влияние никеля.....	49
2.1.5 Термодинамические параметры, учитывающие влияние кремния	51
2.2 АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК Al, Cr, Mn, Ni и Si НА РАСТВОРИМОСТЬ КАРБОНИТРИДОВ В АУСТЕНИТЕ	51
2.3 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	55
3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ВЫДЕЛЕНИЙ НЕСКОЛЬКИХ КАРБОНИТРИДНЫХ ФАЗ СЛОЖНОГО СОСТАВА В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ	56
3.1 СХЕМА РАСЧЕТОВ.....	64
3.2 ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ РАСЧЕТА	67
3.3 РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ	68
3.3.1 Моделирование эволюции нескольких карбонитридных фаз без учета зарождения.....	69
3.3.2 Моделирование эволюции нескольких карбонитридных фаз с учетом зарождения.....	74

3.4	Выводы по главе 3	78
4	ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗМЕРА АУСТЕНИТНОГО ЗЕРНА МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ КАРБОНИТРИДНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ.....	79
4.1	Выбор исходных данных для моделирования	79
4.2	Схема расчетов.....	81
4.3	Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными	82
4.4	Выводы по главе 4	85
5	МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ СТАБИЛЬНОГО АУСТЕНИТА	86
5.1	Описание модели	86
5.2	Схема расчетов.....	89
5.3	МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ КАРБОНИТРИДНЫХ ЧАСТИЦ СЛОЖНОГО СОСТАВА ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ	91
5.3.1	Выбор исходных данных для моделирования	91
5.3.2	Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными	92
5.4	МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ НА РАЗМЕР АУСТЕНИТНОГО ЗЕРНА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С КАРБОНИТРИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ.....	96
5.4.1	Выбор исходных данных для моделирования	96
5.4.2	Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными	97
5.5	Выводы по главе 5.....	99
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
	СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ	102
	БЛАГОДАРНОСТИ	104
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	105

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Фазовые и структурные превращения в многокомпонентных сплавах, традиционно привлекают повышенное внимание физики конденсированного состояния и физического металловедения. Изучение закономерностей фазовых и структурных превращений и умение моделировать их необходимо для решения задачи получения материалов с заданными эксплуатационными свойствами. При этом соотношение экспериментальных исследований и развитие новых методов компьютерного моделирования в данной области последние десятилетия неизменно смещается в сторону последних. Это связано и с взрывным развитием вычислительной техники и с трудностями, которые возникают при обработке экспериментальных данных по многокомпонентным системам без привлечения каких-либо методов компьютерного моделирования.

Значительное число исследований по данной научной проблеме посвящено сталям и сплавам на основе железа. Это обусловлено как многими особенностями самого железа – элемента, обладающего ферромагнитными свойствами, полиморфизмом, большим разнообразием протекающих в нём и его сплавах структурных превращений, так и высокой практической значимостью сталей и сплавов на основе железа, по сей день являющихся одними из основных конструкционных материалов.

Современная промышленность предъявляет высокие требования к конструкционным материалам, и порой требует от них технологически трудно сочетаемых свойств. Такой класс материалов, как малоуглеродистые низколегированные стали с микродобавками элементов с сильными карбонитридообразующими способностями (таких как V, Nb и Ti) обладают уникальным комплексом механических свойств: высокая прочность, пластичность, вязкость, хорошая свариваемость, хладостойкость. Состояние ансамбля карбонитридных выделений в ряде случаев решающим образом определяет свойства сталей этого класса. Операции обработки таких сталей обычно включают этапы аустенитизации и горячей деформации.

Существующие на сегодняшний день модели, претендующие на описание эволюции структуры микролегированных сталей при аустенитизации и горячей деформации, как правило, опираются на упрощенные методы кинетического моделирования эволюции карбонитридных фаз. В связи с этим для решения как фундаментальных, так и прикладных задач существует необходимость в создании физически обоснованных моделей эволюции выделений вторых фаз, которые бы были не только совместимы с современными методами и подходами, описывающими деформацию материала, но и могли учитывать взаимное влияние процессов

деформации, эволюции выделений и эволюции структуры. Разработка подобных моделей и построенных на их основе алгоритмов и программных комплексов позволит моделировать эволюцию структуры при аустенитизации и горячей деформации и оптимизировать составы и режимы обработки микрелегированных сталей.

Цель работы является построение модели и программного комплекса на её основе для описания эволюции размера зерна аустенита и эволюции нескольких полидисперсных ансамблей карбонитридных частиц сложного состава в многокомпонентной многофазной системе, близкой по составу к реальной низкоуглеродистой микрелегированной стали, при аустенитизации и деформации в температурном диапазоне стабильного аустенита.

Для достижения цели ставились следующие задачи:

1. На основе CALPHAD-метода построить термодинамическое описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si для температурной области существования аустенита. И выполнить расчеты для анализа влияния таких часто встречаемых в стали элементов как Al, Cr, Mn, Ni, Si на фазовый состав стали для диапазона концентраций элементов, соответствующей реальной промышленной стали.
2. Разработать модель для описания эволюции нескольких полидисперсных ансамблей выделений сложного состава в многокомпонентных системах в процессе изотермической выдержки на всех стадиях процесса: зарождения, роста, растворения и коагуляции. Выполнить расчеты эволюции выделений в низколегированных сталях с добавками нескольких карбонитридообразующих элементов и проанализировать их результаты.
3. Разработать метод для прогнозирования размера зерна при аустенитизации сталей с карбонитридным упрочнением на основе результатов моделирования эволюции выделений и существующих моделей зинеровского типа для предсказания размера зерна материалов, содержащих дисперсные частицы.
4. Построить единую модель для описания эволюции структуры аустенита и состояния карбонитридных выделений при горячей деформации и рекристаллизации с учетом взаимного влияния процессов эволюции карбонитридных выделений и структуры аустенита.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. На основе CALPHAD-метода построено термодинамическое описание для температурной области существования аустенита системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si, которое учитывает фазы, которые могут образовываться при аустенитизации низкоуглеродистых сталей с карбонитридным упрочнением. Разработана программа, предназначенная для проведения расчетов в этой системе. Выполнены расчеты

растворимости карбонитридов в аустените для низколегированных малоуглеродистых сталей с V, Nb и Ti на примере стали 10Г2ФБ. Оценено влияние легирующих элементов и примесей (Al, Cr, Mn, Ni и Si) на растворимость карбонитридов.

2. Разработана модель для описания эволюции нескольких ансамблей карбонитридных выделений сложного состава в многофазных многокомпонентных системах. Метод основан на использовании приближения среднего поля для описания эволюции выделений вторых фаз и классической теории зарождения для расчета скорости образования новых зародышевых центров. Он учитывает полидисперсность ансамблей выделений, диффузионное взаимодействие элементов в матрице и может использоваться на всех стадиях эволюции выделений: зарождение, рост, растворение, коагуляция выделений.
3. Предложена модель, в рамках которой описывается эволюция структуры аустенита при горячей деформации и рекристаллизации для случая, когда процессы деформации и рекристаллизации могут сопровождаться выделением карбонитридных фаз, с учетом взаимного влияния этих процессов.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанные модели и алгоритмы направлены на решение задачи прогнозирования фазового состава и структуры многокомпонентных многофазных систем при горячей деформации. В данной работе эти методы нашли приложение для низкоуглеродистых микролегированных сталей. Это имеет весьма высокую практическую значимость из-за широкого использования и постоянного развития сталей данного класса.

Разработанные модели и программные комплексы на их основе можно использовать как самостоятельный или вспомогательный инструмент инженера-исследователя для изучения фазового состава, эволюции среднего размера зерна и кинетики выделения частиц избыточных фаз, как при отжиге, так и при деформации сталей в температурной области стабильного аустенита. Предложенные модели могут быть применены для других многофазных многокомпонентных систем.

Полученная с помощью программного комплекса информация может быть полезна предприятиям металлургической промышленности для оптимизации химического состава и режимов термической обработки и горячей деформации малоуглеродистых микролегированных сталей.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе в университетах, на кафедрах физики конденсированного состояния и физики металлов.

Научная и практическая значимость работы подтверждается тем, что она создавалась при поддержке государственных фондов, а разработанные модели применялись в ряде хозяйственных договоров.

Методология и методы исследования.

Построение термодинамического описания для многокомпонентной, многофазной системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si осуществлялось на основе CALPHAD метода. При построении модели для прогнозирования состояния ансамблей карбонитридных выделений использовались приближение среднего поля и квазистационарное приближение. Для решения систем нелинейных уравнений применялся метод Ньютона-Рафсона. Для прогнозирования среднего размера зерна аустенита использовались модели Зинеровского типа. Моделирование эволюции структуры низколегированной стали осуществлялось с использованием метода внутренней переменной (internal variable method).

Предложенные методы и алгоритмы реализованы в виде программ на языке программирования C#.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Термодинамическое описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si для температурной области существования аустенита, результаты термодинамических расчетов фазового равновесия для малоуглеродистых низколегированных сталей с добавками V, Nb и Ti и анализ влияния легирующих элементов (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов.
2. Модель для описания эволюции нескольких полидисперсных ансамблей выделений сложного состава в многокомпонентных системах в процессе изотермического отжига на всех стадиях процесса: зарождения, роста, растворения и коагуляции. Результаты расчетов эволюции нескольких полидисперсных ансамблей выделений сложного состава для различных исходных состояний при изотермической выдержке.
3. Метод для прогнозирования размера зерна при аустенитизации сталей с карбонитридным упрочнением на основе результатов моделирования эволюции выделений и существующих моделей зинеровского типа.
4. Модель для прогнозирования состояния ансамбля карбонитридных выделений и размера аустенитного зерна в стали, подвергаемой горячей пластической деформации, в температурном диапазоне стабильного аустенита.
5. Результаты расчетов влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна и эволюцию карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации микролегированной стали.

Личный вклад автора.

Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии под руководством научного руководителя В.В. Попова и при научной и методической консультации И.И. Горбачёва. Диссертант принимал непосредственное участие в построении моделей, написании программ и их отладке, в обсуждении результатов, а также в написании статей и тезисов докладов. Результаты исследований неоднократно докладывались лично диссертантом на научных конференциях.

Достоверность результатов термодинамического моделирования обеспечивается применением моделей, имеющих строгую физическую основу, использованием в данных моделях широко апробированных термодинамических параметров, хорошо зарекомендовавших себя в описаниях систем, базовых по отношению к описываемой системе Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si. Корректность работы программы контролировалась на всех этапах её модернизации различными способами, в том числе путём сравнения результатов её работы с литературными данными по фазовому составу ряда систем.

В разработанных методах и моделях используются упрощения и допущения, уже применявшиеся ранее (по отдельности) в ряде физических моделей и доказавшие свою адекватность. Кроме того, достоверность предложенных методов следует из удовлетворительного согласия результатов расчётов, выполненных с использованием данных алгоритмов, с существующими экспериментальными данными.

Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, хорошо согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и результатам.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует пункту 5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» Паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным в п. 14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылок на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Апробация работы.

Результаты работы и отдельные ее разделы были доложены и обсуждены на ряде Всероссийских и Международных конференций: XI Уральская школа-семинар молодых учёных-металловедов и Международная научная школа для молодёжи «Материаловедение и

металлофизика лёгких сплавов» (Екатеринбург, 8-12 ноября, 2010 г.); XII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых учёных (Екатеринбург, 14-18 ноября, 2011 г.); XII, XIII, XIV, XV Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2011, 2012, 2013, 2014 г.); Научная сессия Института физики металлов УрО РАН по итогам 2015 года (Екатеринбург, 2016 г.); 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2016 (Brno, Czech Republic, 2016); Пятый Национальный суперкомпьютерный форум (НСКФ-2016) (Переславль-Залесский, 29 ноября – 2 декабря, 2016 г.).

Научные программы и проекты, связанные с диссертацией.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» (№№ 01201463330 и АААА-А18-118020290104-2) при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проекты № 12-П-2-1016, № 15-9-2-44 и 18-10-2-37), гранта президиума УрО РАН № 14-2-ИП-43 и проектов РФФИ (№№ 12-08-31539, 16-38-00164).

Публикации по результатам работы.

Основные результаты диссертации изложены в 6 статьях из перечня рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, а так же получены 4 свидетельства о Государственной регистрации программ для ЭВМ.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Моделирование эволюции ансамбля выделений в сталях с V и Nb / Горбачёв И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. // Физика металлов и металловедение. — 2015. — Т. 116. — С. 377—387.
2. Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений / Горбачёв И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. // Физика металлов и металловедение. — 2015. — Т. 116. — С. 1184—1192.
3. Расчеты влияния легирующих добавок (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях / Горбачёв И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. // Физика металлов и металловедение. — 2016. — Т. 117. — С. 1277—1287.
4. Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation / V. V. Popov, I. I. Gorbachev, A. Yu. Pasyнков // Philosophical Magazine. — 2016. — V. 96. — P. 3632—3653.
5. Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением / И.И. Горбачев, А.Ю.

Пасынков, В.В. Попов // Физика металлов и металловедение. — 2018. — Т. 119. — С. 582—590.

6. Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали / И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, В.В. Попов // Физика металлов и металловедение. — 2018. — Т. 119. — С. 817—826.

7. Программа для ЭВМ «EvoPCE», патент № 2014616057 / В.В.Попов, И.И.Горбачев, Пасынков А.Ю.; 10.06.2014

8. Программа для ЭВМ «EvoPCE+», патент № 2015663347 / И.И.Горбачев, В.В.Попов, А.Ю. Пасынков; 16.12.2015

9. Программа ЭВМ «GenieY», патент № 2016619541 / В.В.Попов, А.Ю.Пасынков, И.И.Горбачев; 23.08.2016

10. Программа ЭВМ «DeformEvoPCE», патент № 2018612101/ Пасынков А.Ю., Горбачев И.И., Попов В.В.; 12.02.2018

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, который включает 183 наименования. Полный объем работы составляет 118 страниц, включая 238 формулы, 5 таблиц и 22 рисунка.

1 Моделирование фазовых и структурных превращений в низколегированных сталях с карбонитридным упрочнением (литературный обзор)

Компьютерное моделирование фазовых и структурных превращений в сталях и сплавах позволяет существенно облегчить выбор оптимальных составов и режимов обработки. В последние годы достигнуты значительные успехи в создании адекватных моделей, описывающих фазовые и структурные в сталях и сплавах [1-3]. Располагая такой информацией можно дать качественный, а иногда и количественный прогноз механических свойств материала.

В этой главе дается обзор имеющихся моделей для прогнозирования фазового состава и структуры низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением при аустенитизации и горячей деформации.

Большинство упомянутых в этой главе моделей были реализованы в виде коммерческих программных продуктов и используются на отечественных и зарубежных металлургических предприятиях.

1.1 Прогнозирование фазового состава и структуры при аустенитизации

Большинство операций термической и термомеханической обработки низколегированных сталей (нормализация, закалка с отпуском, контролируемая прокатка) включают операцию аустенитизации. Поэтому для выбора оптимального состава и режима обработки стали необходимо уметь прогнозировать фазовый состав, состояние ансамбля выделений и размер зерна при нагреве в аустенитную область.

1.1.1 Термодинамическое моделирование

Термодинамические расчеты позволяют определить равновесный фазовый состав стали при нагреве в аустенитную область. Это позволяет сильно упростить задачу нахождения оптимального состава сталей и режимов их обработки, поскольку во многих случаях при аустенитизации достигается состояние близкое к равновесному, и даже в том случае, если этого не происходит, термодинамические расчеты позволяют предсказать направление процессов.

На сегодняшний день существует несколько теоретических подходов к расчету фазовых равновесий и определению равновесного фазового состава. Один из них – метод вариации кластера [4,5]. Суть метода заключается в том, что кристаллическая решетка сплава (к примеру, решетка замещения) разбивается на кластеры (т.е. совокупности некоторых узлов решетки), состояние, которого описывает кластерный гамильтониан в зависимости от распределения

атомов замещения по узлам кристаллической решетки кластера. Свободная энергия системы задается через полный Гамильтониан, который в свою очередь можно выразить через некоторые комбинации кластерных гамильтонианов [5]. Равновесное состояние системы определяется из минимума свободной энергии по отношению к параметру состояния системы (например, объему системы, функции корреляции кластеров, параметра порядка и т.д.) [6]. Однако метод вариации кластера практически неприменим к многокомпонентным системам, поскольку использование этого метода даже для двухкомпонентной системы приводит к весьма громоздким уравнениям, которые не просто решать. При этом точность расчетов может зависеть от выбора кластера. Как правило, чем сложнее кластер, тем выше точность и сложность расчетов.

Следует также упомянуть еще один метод, используемый для построения термодинамических описания в системах с числом элементов больше двух, описанный в [7]. В этой работе избыточная энергия Гиббса смешения для трехкомпонентной системы определяется по данным для всех бинарных подсистем, взятых с весовыми коэффициентами, которые определяются по соотношению мольной доли компонентов в тройной и бинарной системе. Хотя этот метод изначально был предложен для трёхкомпонентных систем, впоследствии он применялся и для систем большего порядка. Чаще всего он применяется для расчёта свободной энергии расплава (к примеру, в [8] авторы использовали его для расчёта избыточной энтальпии в жидкой фазе для систем Ag-In-Sn, Ag-In-Sn-Zn и Ag-Au-In-Sn-Zn) или для аморфного состояния (например, [9]). Но иногда этот метод используют и для других фаз. Например, в [10] он использовался для предсказания термодинамических свойств кристаллических фаз в сплавах Fe-Mn-Si и Fe-Mn-Al-Si. Очевидное преимущество данного метода – возможность его применения в условиях сильного дефицита экспериментальных данных и теоретических описаний систем большего порядка. Однако ясно, что даже свойства трёхкомпонентной системы нельзя полностью вывести только из характеристик её двойных подсистем, не говоря уже о системах большего порядка. Поэтому чем больше в системе компонентов, тем больше может быть накопленная ошибка в получаемых расчетах.

Наиболее мощным и широко используемым в настоящее время подходом для построения термодинамических описаний многокомпонентных систем является CALPHAD* метод [11]. Он описывает энергии Гиббса фаз с помощью физических моделей, содержащих подгоночные параметры. Подгонка осуществляется таким образом, чтобы полученное термодинамическое описание наилучшим образом соответствовало имеющимся экспериментальным данным о фазовых равновесиях в соответствующей системе и имеющейся

* сокр. от англ. Calculation of phase diagrams – расчет фазовых диаграмм

термодинамической информации, полученной при проведении термохимических и теплофизических исследований. При использовании CALPHAD метода описания систем более высокого порядка строятся на уже имеющихся описаниях систем более низкого порядка.

При построении термодинамических описаний с использованием CALPHAD метода для жидкой фазы обычно используют классическую модель регулярных растворов [12], а для твердых растворов на основе железа и фаз внедрения переменного состава - подрешеточную модель Хиллберта–Стаффонсона [12], в последствие обобщенную Харвигом [14], Сундманом и Огреном [15].

Согласно модели регулярных растворов, энергия Гиббса жидкой фазы выражается следующим образом:

$$G^L = \sum_i X_i^{L0} G_i^L + R_g T \sum_{i=1}^N X_i^L \ln X_i^L + \sum_Z \sum_{IZ} \prod_{IZ} (X) L_{IZ}^L \quad (1.1)$$

где X_i^L – мольная доля i -го компонента в жидкой фазе; ${}^0G_i^L$ – молярная энергия Гиббса чистого компонента i в жидком состоянии; R_g – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $\prod(X)$ – произведение соответствующих элементов матрицы $\|X\|$; L_{IZ}^L – параметры раствора. Z - номер множества параметров I , которые описывают сочетание элементов. Для жидкой фазы, как правило, ограничиваются только двумя множествами Z . Во множестве I_0 ($Z = 0$) перечисляются все пары элементов. Множество I_1 ($Z = 1$) содержит возможные комбинации трех элементов.

Согласно подрешеточной модели [15] выражение для энергии Гиббса фазы, записывается, как функция мольных долей каждого i -го элемента в s -ой подрешетке Y_i^s :

$$G^f = \sum_{I_0} \prod_{I_0} (Y) {}^0G_{I_0}^{hf} + R_g T \sum_{s=1}^l a_s \sum_{i=1}^N (Y_i^s \ln Y_i^s + Y_{Va}^s \ln Y_{Va}^s) + {}^{mag}G^f + \sum_{Z>0} \sum_{IZ} \prod_{IZ} (Y) L_{IZ} \quad (1.2)$$

Здесь Va обозначает вакансии, a_s – число молей мест в подрешетке s , приходящихся на один моль формульных единиц фазы, Y_i^s – мольная доля компонента i в подрешетке s фазы f . ${}^0G_{I_0}^{hf}$ обозначает энергию Гиббса одного моля формульных единиц соединения с той же кристаллической структурой, что и фаза f , соответствующего элементу массива I_0 , определяющему один элемент для каждой подрешетки; $\prod(Y)$ означает произведение соответствующих элементов матрицы $\|Y\|$. Массив I_1 называется массивом первого порядка в отличие от массива нулевого порядка. Он определяет такие варианты распределения атомов в

подрешетках, когда в одной подрешетке содержатся атомы двух элементов, а в остальных – только одного. Массивы более высокого порядка IZ соответствуют различным комбинациям большего количества элементов из разных подрешеток.

Для магнитных фаз вклад магнитного упорядочения в энергию Гиббса фазы обычно описывается, на основе модели Индена, предложенной в [16]. Согласно [17], вклад в энергию Гиббса, обусловленный магнитным упорядочением, дается выражением:

$${}^{\text{mag}}G_m^f = R_g T \ln(\beta + 1)g(\tau) \quad (1.3)$$

где $\tau = T/T_C$, T_C - критическая температура разрушения магнитного порядка (температура Кюри для ферромагнитных материалов или температура Нееля - для антиферромагнитных); β - средний магнитный момент на атом, в магнетонах Бора. Для немагнитных фаз величина ${}^{\text{mag}}G_m^f$ равна нулю.

В CALPHAD методе описание систем большего порядка строится на описании систем меньшего порядка с добавлением параметров, которые уточняют поведение данной многокомпонентной системы. При этом нужно следовать следующим правилам. Во-первых, необходимо использовать данные SGTE* для чистых элементов [18], поскольку подавляющее большинство имеющихся термодинамических описаний построено на этой основе. Во-вторых, необходимо, чтобы описания всех подсистем были взаимосогласованные, то есть использовали одни и те же параметры для одинаковых подсистем меньшего порядка. В-третьих, те описания подсистем, которые уже прошли апробацию при построении описаний других систем большего порядка, как правило, считаются более надёжными и, соответственно, более предпочтительными.

К настоящему времени построены термодинамические описания для многих систем, которые могут быть использованы при построении термодинамических описаний для реальных сталей. Однако большинство описаний касается двух- трехкомпонентных систем. Надежных термодинамических описаний для систем более высокого порядка значительно меньше. В качестве примера термодинамических описаний для четырехкомпонентных систем можно привести работы [19-22], в которых были построены термодинамические описания для систем Fe-V-C-N, Fe-Ti-C-N, Fe-Nb-C-N и Fe-Mo-C-N. Эти системы являются базовыми для ванадий-, титан-, ниобий- и молибденсодержащих сталей. В реальных сталях обычно содержится два или больше карбонитридообразующих элемента. Поэтому возникает необходимость построения термодинамических описаний систем с большим количеством компонентов. Недавно были построены термодинамические описания для трех пятикомпонентных систем, которые можно

* Scientific Group Thermodata Europe - Европейская научная группа по термодинамическим данным

рассматривать как базовые для сталей, легированных двумя карбонитридообразующими элементами. В работе [23] было построено термодинамическое описание для системы Fe-V-Nb-C-N, а в работах [24, 25], выполненных при участии автора, получены термодинамические описания для систем Fe-Nb-Ti-C-N и Fe-V-Ti-C-N. Наконец, в работе [26] при участии автора было построено термодинамическое описание для шестикомпонентной системы Fe-Ti-V-Nb-C-N. Эта система уже очень близка к реальным низколегированным сталям с карбонитридным упрочнением. Однако, нужно отметить, что в промышленных сталях обычно присутствует более 10 элементов и при проведении точных термодинамических расчетов желательно учитывать присутствие всех этих элементов.

При наличии надежных термодинамических описаний существует возможность проведения термодинамических расчетов фазовых равновесий. К настоящему времени опубликована информация о нескольких программных продуктах для проведения термодинамических расчетов, в том числе [27-32]. Некоторые из этих пакетов распространяются на коммерческой основе. Однако, во-первых, они достаточно дороги, и, во-вторых, неизвестно, насколько надежны алгоритмы, положенные в основу этих пакетов. Кроме того, большинство существующих алгоритмов для проведения термодинамических расчетов фазовых равновесий создано применительно к конкретным системам сплавов. В работе [33] был предложен достаточно надежный алгоритм для расчета фазовых равновесий в многофазных многокомпонентных системах. На основе этого алгоритма создана программа для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных многофазных системах [34], которая позволяет проводить расчеты в системах, содержащих до 6 компонентов. С использованием этого алгоритма были проведены расчеты для ряда систем, моделирующих стали с карбонитридным упрочнением [19-26], которые показали его высокое быстродействие и надежность. Основным слабым местом этого алгоритма является ограничение 6 компонентами, хотя реальные стали являются значительно более сложными системами.

1.1.2 Моделирование эволюции карбонитридных выделений

Работы, в которых рассматривается задача о моделировании эволюции выделений вторых фаз, в том числе карбонитридных выделений в сталях, начали появляться достаточно давно и продолжают появляться в настоящее время (например, [35-39]). Однако большинство методов кинетического моделирования эволюции выделений в металлических сплавах созданы для конкретной стадии эволюции (рост, растворение или коагуляция) и предназначены в первую очередь для моделирования поведения выделений в бинарных системах. Например, методы, основанные на использовании теории потенциала, применимы только для

моделирования коагуляции выделений в бинарных сплавах [40]. Обзор возможностей моделирования эволюции выделений в сталях дан в недавней работе [3].

Наиболее общая модель для описания эволюции выделений второй фазы в ограниченной матрице для многокомпонентной системы была разработана Огреном в работах [41-42]. Эта модель применяется в программе для расчёта фазовых превращений, контролируемых диффузией – DICTRA (Diffusion-Controlled Transformations) [37]. В модели, описанной в [42], предполагается, что все частицы имеют постоянный состав, сферическую форму, одинаковый размер и равномерно распределены в матрице. Рассматривается только объёмный механизм диффузии и не учитывается влияние напряжений. Алгоритм расчёта скорости роста или растворения частиц, разработанный Огреном, основывается на последовательном решении системы термодинамических, балансовых и диффузионных уравнений. Минусом предложенного алгоритма является его очень медленная сходимость, а также проблематичность контролирования точности решения. Кроме того, в программе DICTRA довольно грубо моделируется стадия коагуляции: предполагается, что данный процесс может быть описан как эволюция частиц максимального размера ($R_{\max} = 1,5 \cdot R_{\text{средн.}}$, согласно теории Лифшица-Слёзова-Вагнера) в ограниченных сферических ячейках. Однако такой подход позволяет корректно моделировать только стационарную стадию коагуляции, и совершенно непригоден для описания переходных стадий между ростом или растворением и коагуляцией. Подобные ограничения характерны для многих существующих моделей, описывающих рост или растворение частиц. Между тем, описание эволюции полидисперсного ансамбля выделений на всех стадиях имеет большое прикладное значение, так как вид распределения частиц по размерам на многих стадиях термообработки играет решающую роль в формировании эксплуатационных свойств сплавов.

Периодически появляются и новые методы моделирования эволюции выделений второй фазы. Например, в работе [43] применяется подход, основанный на поиске максимума скорости рассеяния энергии Гиббса в системе, который позволяет, используя ряд допущений, относительно просто описать эволюцию бинарных стехиометрических включений второй фазы в многокомпонентной системе. В работе [38] этот подход был обобщен на случай многокомпонентных выделений второй фазы, в работе [44] с использованием этого подхода было выполнено термокинетическое моделирование эволюции выделений MX и M_{23}C_6 в процессе длительного отжига в ферритно-мартенситных жаропрочных сталях. Результаты, полученные с помощью программы MatCalc, основанной на алгоритмах, предложенных в [43, 38], опубликованы в ряде исследований. К примеру, MatCalc использовался для моделирования эволюции первичных и вторичных $\text{Nb}(\text{CN})$, $\text{Ti}(\text{CN})$ и AlN в сталях, легированных Nb, во время непрерывного литья [45]. MatCalc продолжает развиваться и в настоящее время. Так, в [46] он

использовался для моделирования кинетики выделений NbC в микролегированной стали. При этом учитывалась не только диффузия в объёме, но и по границам зерен, а также по дислокациям. Кроме того, в этой работе учитывалось влияние деформации на выделение NbC.

В некоторых исследованиях [47,48] продолжают развивать так называемую KWN-модель* [49]. В работе [47] KWN-модель расширяется для учёта зарождения, а в [48] учитывается возможность изменения состава выделений. В работе [47] предложенный метод применялся для промышленных высокопрочных низколегированных сталей, содержащих выделения Nb(C,N), AlN и MnS, а в статье [48] – для моделирования поведения выделений Al₃M в сплавах Al–Sc–Zr.

Достоинством подходов [43-48] является то, что в них существует возможность моделирования систем, в которых присутствуют частицы нескольких составов. Однако в этих работах модель построена в приближении бесконечно малой объёмной доли выделений. В случае же конечной объёмной доли может происходить перекрытие диффузионных полей различных выделений, что может существенно влиять на кинетику процесса.

Важность учета конечной объёмной доли продемонстрирована в недавней работе [50], где на основе принципа термодинамического экстремума (аналогично подходу, предложенному в [38]) предлагается новая модель для описания эволюции частиц вторых фаз. Основной особенностью работы [50] является введение параметра размера диффузионного пограничного слоя. На основе сравнения результатов, полученных с помощью этой модели с результатами других моделей, в [50] отмечается, что этот алгоритм в ряде случаев дает результаты, наиболее близкие к прямому детальному методу учета конечной объёмной доли, описанном в [51]. Следует отметить, что основным преимуществом этого алгоритма является введение нового параметра, роль которого важна в случае диффузионные поля выделений перекрываются. И хотя модель, предложенная в [50], имеет определенные ограничения, авторы предполагают, что дальнейшее развитие этого подхода позволит избавиться от этих недостатков. Кроме того, авторы [50], указывают, что их алгоритм отличается высокой скоростью расчета.

Одну из самых физически проработанных моделей эволюции карбонитридных выделений можно встретить в относительно старой работе [52]. Однако даже в ней есть ряд существенных недостатков: в ней используется упрощённое термодинамическое описание карбонитридных частиц и твёрдого раствора, при расчёте скорости зарождения выделений не учитывается изменение энергии полукогерентных межфазных границ (частица/матрица) зародышей различного размера, а также вклад энергии напряжений, возникающих при зарождении новых частиц. Кроме того, в работе [52] для расчёта скорости роста

* Kampmann-Wagner Numerical model

карбонитридных выделений используется приближение линейного концентрационного профиля диффундирующих в матричной фазе элементов, что является очень грубым упрощением и, несомненно, вносит значительную погрешность в результаты моделирования.

Более новые работы также не свободны от недостатков. В работе [53] применяется полуэмпирическая зависимость для расчёта изменения со временем объёмной доли выделений в аустените и феррите, а для расчёта скорости роста карбонитридных частиц используется довольно простое аналитическое выражение, которое является решением задачи об эволюции частицы в бесконечной матрице для случая разбавленного раствора. (Кроме того, несмотря на то, что в работе [53] рассматривается эволюция выделений в системе Fe-Nb-C-N, в упомянутом выражении авторы работы используют термодинамически равновесное значение концентрации Nb на межфазной границе, что, вообще говоря, не корректно.) Аналогичным образом скорость роста выделений рассчитывается в работе [54]. Следует также отметить, что как для [53], так и для [54] характерны недостатки, указанные выше для модели, предложенной в работе [52], касательно описания зарождения новых частиц.

Подход, развитый в работах [55–58] является более универсальным по сравнению с теми, которые реализованы в других исследованиях, в частности в работах [38,43–44].

В работе [55] был предложен численный метод, основанный на приближении среднего поля, которое подразумевает, что скорость роста или растворения частиц каждого размерного класса определяется через диффузионное взаимодействие между частицей и ее средним окружением. Иначе говоря, диффузионное взаимодействие между частицей и матрицей рассматривается в полевых ячейках, в предположении, что концентрации всех компонентов на границах всех полевых ячеек X_i^L одинаковы (См. рисунок 1.1).

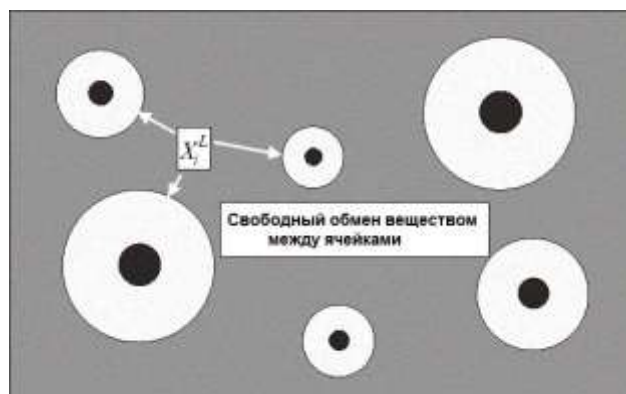


Рисунок 1.1 – Геометрическая схема модели эволюции выделений на основе приближения среднего поля [58].

Протяженность транспортных полей, связанных с частицами (т.е. размеры их сфер влияния) зависит от размера частиц и их объёмной долей. Исходя из этого, размеры полевых

ячеек задавались согласно модели, в которой радиус ячейки пропорционален радиусу частицы и обратно пропорционален объемной доле выделений в степени $1/3$.

Алгоритм [55] предназначен для моделирования поведения полидисперсного ансамбля бинарных выделений постоянного состава. Его отличительной особенностью являлось то, что впервые удалось в рамках одной модели описать эволюцию ансамбля частиц на разных стадиях – роста, растворения и коагуляции. Из рассмотрения исключены случаи, когда возможны прерывистые скачки размеров частиц, в частности, зарождение или коалесценция выделений.

Начальными условиями задачи являются объемная доля фазы выделения и распределение частиц по размерам в начальный момент времени. Для расчетов была использована пошаговая процедура, где на основании значения объемной доли и распределения частиц по размерам на прошлом временном шаге определяли эти параметры на следующем временном шаге.

Особенность алгоритма, предложенного в [55], заключается в том, что при описании эволюции распределения частиц по размерам непрерывная функция распределения частиц по размерам была заменена на гистограмму распределения, где специальная процедура описывает переход частиц из одного размерного класса в другой. Эта процедура для расчета распределения частиц по размерам на новом временном слое основана на анализе количества частиц, уходящих из исходного интервала размеров и попадающих в него из других интервалов в результате роста или растворения.

Для нахождения распределений концентраций элементов в полевых ячейках было использовано приближение стационарного поля. Концентрации компонентов на межфазных границах удовлетворяли условиям локального равновесия и баланса масс. Также система уравнений дополнялась условием сохранения массы, поскольку в диффузионных уравнениях пренебрегается производной по времени. Условие сохранения массы учитывает, что, если средние концентрации элементов в матрице являются функциями времени, то и объемная доля избыточной фазы также является функцией времени.

Далее в алгоритме [55] происходит вложенное друг в друга на трех уровнях решение системы уравнений, состоящей из уравнений распределения концентраций компонентов в полевых ячейках, условия баланса масс, условия локального термодинамического равновесия и условия сохранения масс. Эти уравнения решались численно методом Ньютона для систем уравнений с использованием метода конечных разностей для расчета распределений концентраций компонентов в ячейках. Найденные значения объемных долей избыточных фаз и распределений их частиц по размерам использовались как исходные для расчетов на новом временном шаге и т.д.

В работе [56] алгоритм из [55] был обобщен на случай многокомпонентных сплавов, а в работе [58] удалось учесть образование новых зародышевых центров.

Расчет скорости образования зародышей в работе осуществлялся на основе классической теории зарождения. При этом предполагалось, что зародыши образуются на дислокациях. В этом случае согласно [59-60] скорость зарождения и энергия Гиббса образования зародыша критического размера могут быть рассчитаны по формулам:

$$J = \rho D_{eff} X / a^3 \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\zeta^3 \sigma_n^3}{3(\Delta G_{chem} + \Delta G_\varepsilon)} \quad (1.5)$$

Здесь ρ – плотность дислокаций, a – параметр решётки матрицы, k – постоянная Больцмана, D_{eff} и X – эффективный коэффициент диффузии и концентрация элемента, контролирующего процесс зарождения (как правило это карбонитридообразующие элементы: Nb, Ti и V), σ – удельная поверхностная энергия межфазной границы зародыш/матрица. ζ – поправочный множитель к поверхностной энергии межфазной границы, связанный с присутствием дислокаций, который имеет значение между нулем и единицей, ΔG_{chem} и ΔG_ε – изменения химической свободной энергии и свободной энергии напряжений при образовании единицы объема новой фазы.

В работе [61] был предложен алгоритм для моделирования эволюции монодисперсного ансамбля выделений, учитывающий изменение состава частиц в результате протекания с них диффузионных процессов.

Алгоритмы, предложенные в работах [55-58,61], достаточно эффективны и надежны, но они не учитывают возможность кооперативной эволюции выделений нескольких составов и не рассматривают ситуации, когда карбонитриды имеют сложный состав.

1.1.3 Прогнозирование среднего размера аустенитного зерна

Основными видами термической и термомеханической обработки малоуглеродистых низколегированных сталей являются нормализация, закалка с отпуском и контролируемая прокатка. Все эти обработки включают операцию аустенитизации. При этом размер зерна аустенита в большей или меньшей степени влияет на конечную структуру и свойства стали. Особенно ярко это проявляется для нормализации, при которой размер формирующегося ферритного зерна прямо пропорционален размеру аустенитного [62-64]. В других случаях влияние размера аустенитного зерна на последующие фазовые и структурные превращения и формирующуюся структуру проявляется в меньшей степени. Однако даже в случае

контролируемой прокатки размер аустенитного зерна при температуре нагрева под прокатку оказывает определенное влияние на протекание фазовых и структурных превращений при последующей горячей деформации. Поэтому важно иметь возможность прогнозировать размер аустенитного зерна, формирующегося при аустенитизации.

В сталях с карбонитридным упрочнением исключительно сильное влияние на размер аустенитного зерна оказывает состояние ансамбля карбонитридных выделений.

Теоретические модели для оценки среднего размера зерна на основе информации о состоянии ансамблей карбонитридных выделений и влиянии частиц вторых фаз на рост зерен матрицы описаны в обзорах [65,66]. В этих моделях использован подход, основанный на нахождении гипотетического максимального размера зерна D_{cr} . Зерно с радиусом D_{cr} рассматривается как стабильное, поскольку движущая сила для роста таких зерен точно уравнивается закрепляющей силой, оказываемой частицами.

Первая попытка количественно описать влияние частиц на размер зерна была предпринята Зинером [67]. При построении своей модели Зинер использовал сферическую аппроксимацию для описания формы зерен и частиц. Эта модель позволила вывести Зинеру достаточно простое соотношение между критическим (максимальным) размером зерен D_{cr} , объемной долей f и радиусом r частиц:

$$D_{cr} = \frac{4r}{3f} \quad (1.6)$$

Общая форма этого уравнения имеет вид [65]:

$$D_{cr} = A \frac{r}{fm} \quad (1.7)$$

Довольно быстро стало ясно, что формула Зинера дает завышенные значения критического размера зерен. Поэтому предпринимались многочисленные попытки модифицировать модель Зинера. Первая такая попытка была предпринята Гладманом [68]. Он рассматривал макроскопически плоскую границу, взаимодействующую со сферической частицей. Это взаимодействие вызывает искажение границы, и было сделано предположение, что искаженную границу можно описать гиперболоидом вращения. В результате было получено следующее выражение для критического радиуса зерна:

$$D_{cr} = \left[2\pi \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3}Z \right) \right] \frac{r}{f}, \quad (1.8)$$

где Z – отношение радиусов растущих зерен и зерен матрицы. Согласно Гладману [68] значение Z лежит между $\sqrt{2}$ и 2.

В работе Нишизавы [69] модель Зинера была модифицирована в предположении, что в результате взаимодействия с частицами ширина границы зерна увеличивается, и получено следующее выражение:

$$D_{cr} = \frac{4}{3} \frac{r}{f^{2/3}}, \quad (1.9)$$

Риос вывел уравнение для предсказания роста зерен в системах, в которых частицы огрубляются и растворяются [70]:

$$D_{cr} = \frac{r}{3f} \quad (1.10)$$

В работе [71] для оценки критического радиуса зерен для двухмерного приближения было получено выражение:

$$D_{cr} = 3.4 \frac{r}{f^{0.5}} \quad (1.11)$$

Хиллерт [71] сравнил результаты моделирования для двух- и трехмерных приближений, обсуждаемых в литературе, и заключил, что для трехмерного случая при оценке критического радиуса зерен рекомендуется выражение:

$$D_{cr} = \frac{4r}{9f^{0.93}}, \quad (1.12)$$

В работе [63] было показано, что если размеры частиц, сдерживающих рост зерен, значительно различаются, то в соответствующих уравнениях нужно вместо отношения r/f^m использовать величину $\left[\sum_i (f_i^m / r_i) \right]^{-1}$. Подобный подход был реализован в работе [72].

Следует отметить, что разработанные к настоящему времени теоретические модели, описывающие влияние частиц второй фазы на размер зерна, дают существенно разные результаты. Причем некоторые авторы считают, что механизмы торможения роста зерен до сих пор не до конца понятны, а имеющиеся модели несовершенны [66].

В работах [73,74] была предложена модель роста зерна аустенита на стадии собирательной рекристаллизации, для стали, содержащей частицы вторых фаз для случая, когда критический размер зерен еще не достигнут. Выражение, описывающее кинетику роста зерен, имеет вид:

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = m_{GB} \left(\frac{k\gamma}{\bar{D}} - \frac{1}{D_{cr}} \right) \quad (1.13)$$

где \bar{D} - средний размер зерна аустенита; k – геометрическая константа; γ – зернограничная энергия; m_{GB} - подвижность высокоугловых границ зерен, которая определялась по формуле:

$$m_{GB} = m_0 \exp\left(\frac{Q_{GB}}{RT}\right), \quad (1.14)$$

где m_0 – константа, Q_{GB} – энергия активации движения границы, T – температура.

В работах [73,74] было показано, что расчеты с использованием данной модели дают результаты близкие к эксперименту.

1.2 Моделирование эволюции структуры при горячей деформации

При горячей деформации наряду с генерированием дефектов кристаллического строения могут протекать релаксационные процессы, а именно возврат и рекристаллизация. В зависимости от внешних условий эти процессы разделяют на статические и динамические.

Процессы разупрочнения, которые происходят непосредственно во время горячей деформации, называют динамическими, а процессы, идущие после окончания деформации – статическими [75].

Динамические процессы включают динамический возврат и динамическую рекристаллизацию.

На рисунке 1.2 схематично показана кривая пластического течения в процессе горячей деформации, с обозначенными на ней величинами критической, ε_c , и пиковой, ε_p , деформации. При степени деформации менее ε_c возможно протекание только процессов динамического возврата. При больших степенях деформации будет протекать динамическая рекристаллизация. Деформация ε_p соответствует максимальному напряжению, σ_p , достигаемому в процессе пластического течения. При дальнейшем увеличении степени деформации напряжение течения уменьшается, и процесс выходит на стационарную стадию, на которой достигается равновесие между упрочнением и разупрочнением. Этой стадии соответствует напряжение течения σ_{ss} .

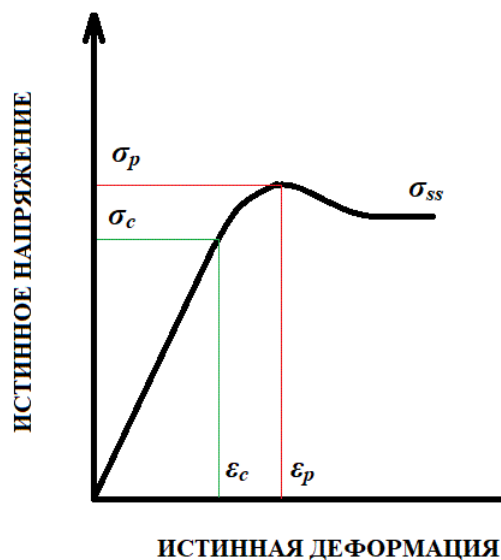


Рисунок 1.2 – Кривая пластического течения при горячей деформации для случая, когда температура и скорость деформации постоянны [1].

При динамическом возврате дислокации с противоположными знаками аннигилируют друг с другом и перераспределяются в границы ячеек, объем которых свободен от дислокаций. При горячей деформации механизм, ответственный за динамический возврат, – поперечное скольжение винтовых дислокаций и переползание краевых дислокаций [76]. В металлах со сравнительно низкой энергией дефектов упаковки, в частности в γ -Fe, поперечное скольжение и переползание дислокаций, а соответственно и динамический возврат, затруднены [75]. По этой причине при моделировании горячей деформации стали в рассматриваемых ниже моделях предполагается, что возможна только динамическая рекристаллизация, и она является главным процессом разупрочнения при горячей деформации.

Если при горячей деформации достигается критическая степень деформации ε_c , то в материале образуются зародыши рекристаллизации, и начинается динамическая рекристаллизация, опережая динамический возврат.

Зародыши рекристаллизации при горячей деформации образуются предпочтительно у границ зерен. При этом механизм зарождения зерен при динамической рекристаллизации такой же, как при статической: локальная миграция отдельных участков большеугловой границы, образующей выступы на границах исходных зерен. В объеме зерен зародыши обычно образуются, только, если степень деформации очень велика. Рекристаллизованные в процессе горячей деформации зерна, как правило, отличаются повышенной плотностью дислокаций по сравнению с статически рекристаллизованными зёрнами, и содержат остатки дислокационных субграниц, деформированных субзерен и зародыши рекристаллизации [76].

Важной особенностью динамической рекристаллизации является деформация рекристаллизованных зерен, вследствие чего плотность дислокаций в рекристаллизованных зернах увеличивается, что уменьшает движущую силу, и скорость роста рекристаллизованных зерен уменьшается. Чем выше температура и ниже скорость деформации, тем крупнее и совершеннее получаются рекристаллизованные зерна.

Горячая деформация аустенита при степенях деформациях, обычно встречающихся в промышленной прокатке, приводит к значительному упрочнению, которое обычно не устраняется динамическими процессами разупрочнения. Это создает движущую силу для последующих статических релаксационных процессов.

После окончания деформации или в паузах между проходами возможно протекание трех процессов: статического возврата, статической рекристаллизация и постдинамической (метадинамической) рекристаллизация [1].

Если деформацию прекратить, но продолжить отжиг при той же температуре (по крайней мере, не меньшей), то возникшие в результате динамической рекристаллизации

зародыши будут расти в частично динамически рекристаллизованной матрице без инкубационного периода. Это процесс известен как постдинамическая рекристаллизация [76].

В то время как динамически рекристаллизованные зерна растут, остальной материал претерпевает статический возврат и статическую рекристаллизацию.

Под статическим возвратом называется совокупность любых самопроизвольных процессов изменения плотности и распределения дефектов после деформации или во время отжига до начала рекристаллизации [75]. Считается, что максимальное разупрочнение в течение изотермического отжига деформированного аустенита, связанное с возвратом, не превышает 20% [1].

После процессов возврата возможно частичное или полное разупрочнение микроструктуры в результате статической рекристаллизации, которая обычно описывается протекающей в две стадии: зарождение центров рекристаллизации (новых зерен) и их дальнейший рост.

Многочисленные исследования [1] показали, что для размера зерен меньше 100 мкм и для температур выше 1000°C, рекристаллизация в малоуглеродистых и среднеуглеродистых сталях проходит очень быстро. Замедление рекристаллизации до степени, важной с точки зрения практики, т.е. формирования мелкозернистой структуры, обычно происходит ниже 950°C [1]. Другая ситуация наблюдается в случае микролегированных сталей, в которых рекристаллизация замедляется выделениями карбонитридных фаз.

Ранее в научной литературе моделирование эволюции структуры при горячей деформации описывалось исключительно полуэмпирическими моделями, которые определяют корреляцию между внешними параметрами процесса деформации, (такими как температура, скорость и степень деформации), и получаемой микроструктурой [77,78]. Такие модели описывают кинетику изменения размера зерна и доли рекристаллизованного материала, которые контролируются процессами упрочнения и разупрочнения во время деформации.

В последние годы наметилась тенденция моделировать поведение материала при горячей деформации, опираясь на физические явления внутри материала. Для такого (более строгого) описания стало недостаточно использовать только внешние переменные, такие как скорость деформации и температура. Так появился подход к моделированию эволюции структуры при горячей деформации получивший название метод «внутренней переменной». В этих моделях в качестве внутренней переменной используют такие характеристики материала как плотность дислокаций, размер субзерен и т.п. Как внутренние, так и внешние переменные состояния обеспечивают информацию для описания явлений, происходящих в процессе и после деформации [1].

1.2.1 Полуэмпирические модели эволюции микроструктуры

Проблема корреляции между параметрами процесса горячей прокатки и получением конечной микроструктуры и механических свойств широко исследовалась в ряде работ [77,79-83]. В этих работах представлены различные полуэмпирические выражения, которые описывают процессы, происходящие в материале при горячей деформации и последующей изотермической выдержке. К таким процессам относятся: статическая рекристаллизация, статический возврат, динамический возврат, динамическая рекристаллизация, постдинамическая рекристаллизация. Как отмечалось выше, процессы динамического и статического возврата слабо влияют на структуру и свойства горячедеформированных сталей. Поэтому далее в этом разделе модели возврата не рассматриваются. Следует отметить, что все представленные ниже модели процессов разупрочнения нашли свое применение для малоуглеродистых, среднеуглеродистых и низколегированных сталей. Одним из известных программных продуктов на основе моделей такого типа является HSMM (Hot Strip Mill Model) [84].

Моделирование динамической рекристаллизации

В моделях динамической рекристаллизации, предложенных в работах [1, 81, 85], критическая деформация, ε_c , соответствует критической плотности дислокаций. Кроме того, в этих работах предполагается, что критическая деформация в температурном диапазоне существования аустенита зависит только от трех параметров: исходного размера зерна аустенита, температуры и скорости деформации.

Начальный размер зерна влияет на величину критической деформации ε_c и на значение пиковой деформации, ε_p . Чем меньше исходный размер зерна, тем меньше критическая и пиковая деформации. Это связано с тем, что в материале с мелким зерном быстрее происходит накопление дислокаций и такой материал обладает большей удельной площадью границ на единицу объема, которые являются предпочтительными местами зарождения для новых рекристаллизованных зерен, и, следовательно, рекристаллизация в таком материале будет протекать быстрее [1].

Традиционные модели динамической рекристаллизации включают выражения для описания критической деформации, кинетики динамической рекристаллизации и размера зерна после динамической рекристаллизации. Выражение для расчёта критической деформации при динамической рекристаллизации, имеет вид [1]:

$$\varepsilon_c = AZ^p D^q, \quad (1.15)$$

где A , p и q – константы, Z_H – параметр Зинера-Холломоны, а D – размер зерна.

Параметр Зинера-Холломоны определяется [76] как:

$$Z_H = \varepsilon \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.16)$$

где Q – энергия активации, связанная с процессом, который контролирует скорость разупрочнения [76]. Смысл параметра Z_H заключается в том, что чем он больше, тем более высокие напряжения течения возникают при меньшем числе термически активированных элементарных актов процесса на единицу деформации. Это выражение учитывает физические процессы, контролирующие процесс горячей деформации для материалов с различным химическим составом, а, следовательно, и различной энергией дефекта упаковки [76].

Предполагается, что константы A , p и q в выражении (1.15) и энергия активации для параметра Зинера-Холломона зависят от состава стали [1].

Выражение, описывающее объемную долю динамически рекристаллизованного материала, имеет вид [1]:

$$X_{DRX} = 1 - \exp\left[B \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right)^k\right], \quad (1.17)$$

где ε_p – деформация на пике напряжения, обычно рассчитывается как $\varepsilon_p = C \cdot \varepsilon_c$, где C и k константы, значение которых зависит от состава стали. Выражение (1.17) предполагает, что скорость деформации не зависит от времени.

В работах [81, 85] кинетика динамической рекристаллизации для стали с содержанием 0.06 мас.% углерода и 1.5 мас.% марганца описывается выражением:

$$X_{DRX} = 1 - \exp\left[0.693 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon_{0.5X}}\right)^2\right] \quad (1.18)$$

Деформация, соответствующая 50%-й рекристаллизованной доле, рассчитывается как:

$$\varepsilon_{0.5X} = 1.114 * 10^{-3} \varepsilon^{0.05} D^{0.28} \exp\left(\frac{51880}{RT}\right) \quad (1.19)$$

В общем случае кинетика изменения размера зерна в процессе динамической рекристаллизации нечувствительна к степени деформации, но зависит от скорости деформации и температуры (через параметр Зинера-Холломона (1.16)) [1,76]. В работе [1] предлагается выражение, описывающее размер зерна после динамической рекристаллизации:

$$D_{DRX} = BZ^r, \quad (1.20)$$

где Z_H – параметр Зинера-Холломона, B и r – константы, которые зависят от химического состава стали.

Моделирование постдинамической рекристаллизации

В работе [86] отмечается, что законы статической рекристаллизации не применимы в условиях, когда деформация прервана во время динамической рекристаллизации (т.е. суммарная деформация превышает критическое значение ε_c). В этой работе показано, что для

деформации выше критического значения ε_c , время 50% рекристаллизации не зависит от величины деформации, что приводит к более медленным скоростям рекристаллизации. Кинетика процессов релаксации микроструктуры после динамической рекристаллизации, исследована в [87]. В этой работе показано, что она сильно зависит от скорости деформации, в отличие от статической рекристаллизации, где кинетика сильно зависит от степени деформации и температуры, и не так существенно от скорости деформации. На ранней стадии статической рекристаллизации размер зерна уменьшается, независимо от того будут ли в конечном счёте рекристаллизованные зерна больше или меньше по сравнению с исходными. Совсем другое поведение наблюдается в случае постдинамической рекристаллизации. Полностью рекристаллизованные зерна обычно больше, чем те, что наблюдаются после динамической рекристаллизации в момент окончания деформации. Во время постдинамического разупрочнения не происходит измельчения структуры. Более того, наблюдается продолжительное увеличение среднего радиуса зерна с увеличением рекристаллизованной доли материала.

Наблюдения, сделанные в работе [87], показывают, что увеличивая скорость деформации и снижая температуру, можно уменьшить размер зерна. Схожий эффект для динамически рекристаллизованных зерен наблюдался в работе [1]. Для расчёта времени 50% постдинамической рекристаллизации обычно используется следующее выражение:

$$t_{0.5} = A_1 Z_H^s \exp\left(\frac{Q_\varepsilon}{RT}\right) \quad (1.21)$$

Константы A_1 , s , Q_ε для низкоуглеродистых сталей в выражении (1.21), и энергию активации деформации, Q_ε , можно найти в работах [86] и [87]. Изменение размера зерна во время постдинамической рекристаллизации зависит от параметра Зинера-Холломона, а размер зерна после окончания постдинамической рекристаллизации обычно больше, чем после динамической рекристаллизации. Для расчёта размера зерна после прохождения метадинамической рекристаллизации, как правило, используется следующее выражение [1]:

$$D_{MD} = AZ_H^u, \quad (1.22)$$

где Z_H – параметр Зинера-Холломона, A и u – константы, зависящие от химического состава стали.

Изменение размера зерна во время постдинамической рекристаллизации может быть рассчитано с учетом имеющихся в структуре зерен, полученных на этапе динамической рекристаллизации [1]:

$$D = D_{DRX} + (D_{MD} - D_{DRX})X_{MD} \quad (1.23)$$

где X_{MD} – объемная доля материала после постдинамической рекристаллизации.

В работе [1] была предложена расширенная модель:

$$D(t) = D_{DRX} + 1.1(D_{MD} - D_{DRX}) \left\{ 1 - \exp \left[-295 \dot{\epsilon}^{0.1} \exp \left(\frac{-800}{T} \right) \right] \right\} t \quad (1.24)$$

Во всех выражениях этого раздела, представленных выше, средний размер зерна рассчитывается, начиная с окончания динамической рекристаллизации до достижения критического размера зерна при постдинамической рекристаллизации. Не очень понятное предложение

Моделирование статической рекристаллизации

Как отмечалось выше, если деформацию прекратить, но продолжить отжиг при той же температуре, то материал, в котором не прошла динамическая рекристаллизация, претерпевает статический возврат и статическую рекристаллизацию. Статическая рекристаллизация в этом случае протекает в две стадии: сначала первичная рекристаллизация, а затем собирательная рекристаллизация.

Первичная рекристаллизация - это процесс формирования и роста в деформированной матрице новых зерен той же фазы, свободных от структурных несовершенств или значительно совершеннее зерен исходной матрицы и отделенных от других зерен высокоугловыми границами [76].

Модели, описывающие кинетику первичной рекристаллизации, обычно основаны на выражении Джонсона–Мела–Колмогорова–Авраами [88]. Объемная доля X рекристаллизованного материала в этом выражении является функцией времени выдержки после деформации:

$$X = 1 - \exp \left[0.693 \left(\frac{t}{t_{X_{0.5}}} \right)^k \right], \quad (1.25)$$

где t – время выдержки; t_x – время для данной рекристаллизованной объемной доли X ; и k – константа (параметр Авраами). Параметр Авраами зависит от температуры [89] следующим образом:

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{Q_n}{RT} \right), \quad (1.26)$$

где k_0 и Q_n – эмпирические параметры модели.

В большинстве моделей эволюции микроструктуры на стадии первичной рекристаллизации используются параметры для 50%-ой рекристаллизованной объемной доли $X_{0.5}$. Таким образом, величина $t_{X_{0.5}}$ в выражении (1.25) соответствует времени для 50% рекристаллизации, а постоянная A равна -0.639. Были опубликованы различные эмпирические и полуэмпирические выражения, позволяющие рассчитать время 50%-ой рекристаллизации после горячей деформации [77,80,81]. Наиболее распространённая форма этого выражения имеет вид:

$$t_{0.5X} = B\varepsilon^p D^q Z^r \dot{\varepsilon}^s \exp\left(\frac{Q_{RX}}{RT}\right), \quad (1.27)$$

где ε – деформация; D – размер зерна до деформации; Z – параметр Зинера-Холломона; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации; Q_{RX} – энергия активизации рекристаллизации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; B, p, q, r, s – константы, зависящие от состава.

Доля рекристаллизованного материала является важным параметром при моделировании эволюции микроструктуры. Но кроме неё желательно также иметь возможность предсказывать размер зерна, формирующегося на стадии первичной рекристаллизации. В работе [87], где исследовано влияние скорости деформации, степени деформации и температуры на конечный размер рекристаллизованного зерна, была предложена степенная зависимость между размером рекристаллизованного зерна и приложенной деформацией. При этом пренебрегалось влиянием на кинетику рекристаллизации химического состава стали, если он находится в рамках диапазона традиционных составов малоуглеродистых сталей. Это предположение нашло подтверждение в работе [1], где не наблюдалось никакого влияния содержания углерода (которое варьировалось от 0.1 до 0.8 масс.%) на размер рекристаллизованного зерна стали. В [79] тоже не было обнаружено влияние содержания углерода на размер рекристаллизованного зерна для маленьких (<100 мкм) исходных зерен. Однако отмечалось, что содержание углерода в стали оказывает существенное влияние на размер больших (>100 мкм) рекристаллизованных зерен.

Другой особенностью, связанной с моделированием размера рекристаллизованного зерна, является необходимость учитывать зависимость этого размера от температуры. Наиболее общая форма выражения, описывающая размер зерна, формирующегося в результате первичной рекристаллизации, имеет вид [1]:

$$D_r = C_1 + C_2 \varepsilon^m \dot{\varepsilon}^n D^l \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right), \quad (1.28)$$

где C_1, C_2, m, n и Q_d – константы, значение которых зависит от состава стали.

Влияние карбонитридообразующих элементов на кинетику первичной рекристаллизации можно не учитывать, при условии, что они находятся в растворенном состоянии, и соответственно использовать выражения, полученные для сталей, не содержащих микродобавок. В этом случае отличие будет заключаться только в другом наборе констант.

Однако образование карбонитридных выделений меняет характер рекристаллизации по сравнению с состоянием, когда карбонитридообразующие элементы находятся в растворенном состоянии. В работе [90] предложена модель, которая учитывает выделение карбонитридных фаз при деформации. Сначала рассчитывается доля рекристаллизованного материала для заданных параметров деформации (температура, скорость и степень деформации) за

определенное время t . Затем следует расчет времени начала выделения избыточных фаз с учетом условий деформации на данном временном интервале. Время 5% рекристаллизации $t_{0.05X}$, время 5% выделения избыточных фаз $t_{0.05P}$, и время 95% рекристаллизации $t_{0.95X}$ будут определять поведение материала. Это предполагает, что для $t_{0.05X} < t_{0.05P} < t_{0.95X}$ рекристаллизацию будут тормозить выделения карбонитридных фаз, а для $t_{0.05X} > t_{0.05P}$ рекристаллизация не будет протекать, поскольку выделение карбонитридов из аустенита будет подавлять рекристаллизацию. Рисунок 1.3 показывает блок-схему алгоритма для моделирования эволюции микроструктуры между проходами при горячей прокатке стали, микролегированной ниобием. На этом рисунке t_p обозначает время между проходами.



Рисунок 1.3 – Блок-схема алгоритма для моделирования эволюции микроструктуры между проходами при горячей прокатке стали с ниобием [90].

Выражения, описывающие кинетику рекристаллизации в соответствии с блок-схемой на рисунке 1.3 для стали, легированной ниобием, согласно [90] имеют вид:

$$t_{0.05X} = 6.72 \times 10^{-20} \varepsilon^{-4} D^2 \exp\left(\frac{300000}{RT}\right) \exp\left\{\left(\frac{2.75 \cdot 10^5}{T} - 185\right) [Nb]\right\}, \quad (1.29)$$

$$t_{0.05P} = 3 \times 10^{-6} [Nb]^{-1} \varepsilon^{-1} Z^{-0.5} \exp\left(\frac{270000}{RT}\right) \exp\left(\frac{2.5 \cdot 10^5}{T^3 (\ln k_s)^2}\right), \quad (1.30)$$

где коэффициент пересыщения k_s определяется как:

$$k_s = \frac{[Nb] \left([C] + \frac{12}{14} [N]\right)}{10^{2.26 - \frac{6770}{T}}} \quad (1.31)$$

В выражениях (1.29) – (1.31) [Nb], [C] и [N] – содержания Nb, C и N в стали в мас. %.

Следует отметить, что в представленных выражениях используется время для 5% рекристаллизации $t_{0.05X}$, а в другой модели [87] для стали, легированной ниобием, – время для 50% рекристаллизации $t_{0.5X}$.

Эти модели применимы к сталям с определенным содержанием ниобия. Однако некоторые из них могут иметь дополнительные коэффициенты, которые позволяют учесть различное содержание ниобия.

В работе [1], предложена формула для микролегированных сталей, которая позволяет для заданного состава стали рассчитать температуру, при которой рекристаллизация будет полностью подавлена выделениями карбонитридов:

$$t_{NRX} = 887 + 464[C] + (6445[Nb] - 644\sqrt{[Nb]}) + \\ + (732[V] - 230\sqrt{[V]}) + 890[Ti] + 363[Al] - 357[Si] \quad (1.32)$$

Здесь содержания элементов указаны в массовых процентах, а температура t_{NRX} – в градусах Цельсия.

Ситуация, когда первичная рекристаллизация не успевает полностью пройти в интервалах между проходами, часто встречается в промышленной прокатке. Большинство исследователей используют простое взвешенное среднее $D_p = XD_R + (1 - X)D$ для расчетов среднего размера зерна перед следующим проходом, где D представляет средний размер зерна до деформации, D_p – средний размер рекристаллизованных зёрен, а X – объемная доля рекристаллизованного материала. Авторы работы [80] утверждают, что наилучший результат дает следующее выражение:

$$D_p = D_r X^{4/3} + D(1 - X)^2 \quad (1.33)$$

После завершения первичной рекристаллизации возможно огрубление структуры в результате собирательной рекристаллизации. По завершении первичной рекристаллизации свободная энергия системы значительно понижается за счёт того, что исчезают деформированные зерна. Однако структура остается нестабильной из-за развитой поверхности границ рекристаллизованных зерен.

Собирательной рекристаллизацией называют процесс роста одних рекристаллизованных зерен за счет соседних рекристаллизованных зерен путем миграции большеугловых границ [75]. Движущей силой собирательной рекристаллизации является стремление системы к уменьшению зернограничной энергии.

Характерным для роста зерен на стадии собирательной рекристаллизации является то, что границы зерен продвигаются не в деформированную матрицу, а в рекристаллизованные зерна, и миграция происходит по направлению к центру кривизны движущейся границы [91]. В

большинстве работ (см., например, [1, 81, 85]) предполагается только равномерный рост зерна и не учитываются отклонения от кинетики нормального роста. Однако сразу же следует отметить, что в этих моделях не учитывается наличие частиц карбидов и нитридов. В этом случае выражение для описания кинетики роста зерна в общем виде имеет вид:

$$D(t)^n = D_{RX}^n + k_g * t * \exp\left(\frac{-Q_g}{RT}\right), \quad (1.34)$$

где D_{RX} – размер зерна после первичной рекристаллизации, t – время после завершения первичной рекристаллизации, Q_g – энергия активации роста зерна, n и k_g константы. Набор констант для выражения (1.34) индивидуален для каждого химического состава, и для некоторых низкоуглеродистых сталей эти параметры можно найти в работе [1]. Несколько иной подход к проблеме кинетики роста зерна предложен в [83]. В этой работе автор исходил из того, что характерной особенностью роста зерна после завершения первичной рекристаллизации является резкое уменьшение скорости роста. Он предложил выражение параболического типа для описания кинетики роста зерна на стадии собирательной рекристаллизации:

$$D(t)^2 = D_{RX}^2 + t * 10^{(a-\frac{b}{T})} \quad (1.35)$$

Значения констант a и b для различных сталей можно найти в работе [79].

Анализ исследований, посвященных структурообразованию при горячей деформации на основе традиционных полуэмпирических моделей, показал, что все они обеспечивают требуемую точность только в рамках определенного химического состава базовых марок. И либо абсолютно не учитывают влияние ансамбля выделений вторых фаз (в том числе, карбонитридных) на эволюцию структуры при горячей деформации и термической обработке, либо учитывают её косвенно, или, в лучшем случае, на очень упрощённом уровне.

1.2.2 Модели структурообразования при горячей деформации и последующем отжиге, основанные на методе внутренней переменной

В последние годы были предприняты попытки к моделированию операций горячей деформации, опираясь на физические свойства материала и на процессы, протекающие в нем. В этих моделях учитываются такие характеристики состояния материала как плотность дислокаций, размер субзерен и т.п. Такой подход получил название метод «внутренней переменной».

Модели, где в качестве внутренней переменной используют изменение плотности дислокаций при деформации, предложены в работах [92-96]. В этих моделях предполагается, что упрочнение материала определяется только взаимодействием между дислокациями. Всеми остальными возможными препятствиями для скольжения дислокаций на стадии деформации пренебрегают.

Выражения для описания изменения плотности дислокаций ρ во время деформации приведены с учетом конкурирующих эффектов: упрочнения при деформации и возврата. Слагаемое, отвечающее за упрочнение, означает, что увеличение плотности дислокаций при увеличении деформации определяется свободным пробегом дислокации, l , и ее вектором Бюргера b :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{1}{bl} \quad (1.36)$$

В выражении (1.36) $d\varepsilon$ представляет приращение степени пластической деформации. Чтобы учесть возврат, в выражение (1.36) добавляется еще одно слагаемое, которое учитывает скорость аннигиляции и перераспределения дислокаций, генерируемых деформацией:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{1}{bl} - k_2\rho, \quad (1.37)$$

где коэффициент возврата k_2 зависит от температуры и скорости деформации следующим образом:

$$k_2 = k_{20} \left[\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0^*} \exp\left(-\frac{Q_S}{RT}\right) \right]^{1/n} \quad (1.38)$$

Здесь k_{20} и n – константы. При этом, согласно [1], $n = 4$. Q_S представляет собой энергию активации процесса переползания дислокаций, которая пропорциональна энергии активации самодиффузии [94].

Выражение (1.37) может быть записано в форме производной по времени от плотности дислокаций:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\dot{\varepsilon}}{bl} - \dot{\varepsilon}k_2\rho \quad (1.39)$$

Следует отметить, что в выражении (1.39) учитывается только динамический возврат [93]. Статический возврат может быть учтен добавлением еще одного слагаемого:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\dot{\varepsilon}}{bl} - \dot{\varepsilon}k_2\rho - R_v \quad (1.40)$$

Количественно оценить вклад статического возврата в разупрочнение материала можно с помощью следующего выражения [97]:

$$R_v = R_{v0} \exp\left(-\frac{C_0}{k_B T}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{C_1 \sqrt{\rho}}{k_B T}\right), \quad (1.41)$$

где k_B – постоянная Больцмана, R_{v0} , C_0 и C_1 – константы. Такой подход был успешно использован в работе [95] при моделировании кинетики статического возврата, поскольку он обеспечивает возможность учёта в модели особенностей микроструктуры материала.

Авторы [97] полагают, что в случае деформации хорошо отождённого однофазного материала с большим зерном, единственным существенным препятствием на пути скользящих

дислокаций будет сама дислокационная структура. Независимо от типа распределения дислокаций – равномерное по объему зерна или же преимущественно в стенках ячеек субзерен – длина свободного пробега будет обратно пропорциональна квадратному корню из плотности дислокаций [97]. В таком приближении свободный пробег дислокаций намного меньше размера зерна материала, и выражение (1.39) принимает вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = \dot{\epsilon}k_1\sqrt{\rho} - \dot{\epsilon}k_2\rho, \quad (1.42)$$

где k_1 – константа, а k_2 рассчитывается по формуле (1.38).

Выражение (1.42) может быть интегрировано аналитически, по крайней мере, в случае одноосной деформации с постоянной скоростью деформации [93], и при постоянном напряжении течения [94].

Слагаемое, отвечающее за упрочнение в выражении (1.42), может быть скорректировано, если вклад в плотность препятствий, не связанных с дислокационной структурой, на пути скользящих дислокаций становится значимым. Такой случай может иметь место, если в матрице равномерно распределены дисперсные частицы вторых фаз. Тогда значение свободного пробега l определяется расстоянием между этими препятствиями d . Учитывая, что расстояние между частицами вторых фаз не меняется во время деформации и, более того, препятствия не влияют на коэффициент возврата k_2 , их влияние будет ограничено только изменением плотности дислокации, которые генерируются при деформации. В этом случае выражение (1.42) может быть переписано так [1]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\dot{\epsilon}}{bd} - \dot{\epsilon}k_2\rho, \quad (1.43)$$

где d_p – расстояние между дисперсными частицами, которое связано с объемной долей f и средним радиусом дисперсных частиц \bar{r} , следующим выражением [91]:

$$d_p = \frac{2\bar{r}}{\sqrt{f}} \quad (1.44)$$

В работах [96] и [98], слагаемое возврата было изменено из соображений того, что оно связано с вероятностью скопления дислокаций и их аннигиляции друг с другом, которая пропорциональна квадрату плотности дислокаций:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\dot{\epsilon}}{bd} - 2\tau_l M \rho^2, \quad (1.45)$$

где M – дислокационная подвижность в материале, связанная с коэффициентом самодиффузии, τ_l – средняя энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации.

В [93] показано, что предположения, сделанные в работах [96-98], справедливы больше для статического, чем динамического возврата, и выражение (1.43) следует применять с осторожностью. Частный случай, для которого выражение (1.43) будет полностью применимо –

зернограничное упрочнение. Однако Эстрин [97] отметил, что эта модель может применяться только для субмикронных размеров зерен, когда $D < 10\rho^{-0.5}$. В этом случае размер зерна является основным параметром, от которого зависит длина свободного пробега.

Выражения (1.43) и (1.45) применимы, только если препятствия, не связанные с плотностью дислокаций (например, мелкодисперсные частицы вторых фаз), по силе, препятствующей скольжению дислокаций, не превосходят значительно препятствия, связанные с плотностью дислокаций [97]. В более общих случаях, когда рассматривается суперпозиция влияния эффектов обеих типов, обратное расстояние между препятствиями $1/l$ в выражении (1.42) может быть выражено как линейная комбинация обратного расстояния от двух видов препятствий, взятых отдельно [1, 97]. Это приводит к следующему выражению:

$$\frac{d\rho}{dt} = \dot{\epsilon} \left(\frac{1}{bD} + k_1\sqrt{\rho} \right) - \epsilon k_2\rho \quad (1.46)$$

В работе [97] Эстрин использовал модель на основе выражении (1.46), на примере пластической деформации других материалов, где длина свободного пробега дислокаций рассматривается с учетом микроструктурных элементов, таких как дисперсные частицы вторых фаз. Методология, описанная выше, может быть использована для учета влияния частиц на поведение материала при деформации. Модель, основанная на выражении (1.37), так же может быть сформулирована для материалов, содержащих несжимаемые частицы вторых фаз, такие как некогерентные частицы, дисперсные оксиды и карбиды [1].

При моделировании сложных микроструктурных явлений описание плотности дислокаций только через её среднее значение может оказаться довольно грубым приближением. Поскольку во время деформации, с учетом процессов релаксации, могут возникать как участки с повышенной плотностью дислокаций, так и участки с пониженной плотностью дислокаций из-за прошедших процессов релаксации. В работе [96] плотность дислокаций задается с помощью функции распределения $G(\rho, t)$, и определяют ее как объемную долю материала с плотностью дислокаций от ρ до $\rho+d\rho$. С использованием такого представления в сочетании с методом внутренней переменной у них получилось выражение, которое описывает эволюцию плотности дислокаций с учетом рекристаллизации:

$$\frac{dG(\rho, t)}{dt} = \frac{\dot{\epsilon}}{bl} - 2M\tau_l\rho^2 - \frac{dX}{dt}G(\rho, t) \quad (1.47)$$

В выражении (1.47) первое слагаемое представляет независящее от температуры упрочнение; $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации; второе слагаемое это термически активируемое разупрочнение (возврат); $\tau_l = \mu b^2/2$. Третье слагаемое описывает уменьшение плотности дислокаций, связанное с рекристаллизацией (если, конечно, условия деформации позволяют ей

протекать). Уравнение решается для каждого интервала дислокационных плотностей, вместе с уравнениями, описывающими кинетику рекристаллизации и изменения размера зерна [99]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{v_b \gamma_{GB}}{D} v_b G(\rho_i, t) d\rho \quad (1.48)$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{m_{GB} \sigma_g}{D} - D \frac{dX}{dt} \ln(N) \quad (1.49)$$

Здесь v_b – скорость движущейся границы; G – объемное распределение плотности дислокаций; l – длина свободного пробега дислокаций; t – время; X – объемная доля рекристаллизации; ε – деформация; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации; γ_{GB} – доля мигрирующих границ субзерен; μ – модуль сдвига; ρ – плотность дислокаций; $\rho_{кр}$ – критическая плотность дислокаций для зарождения; τ_l – энергия приходящаяся на единицу длины дислокации.

Скорость движения границы v_b , от которой зависит скорость рекристаллизации, в работах [96, 100] определяется подвижностью границы зерна m_{GB} и движущей силой роста зерна P_d , которая задается как давление на единицу площади границы зерна:

$$v_b = m_{GB} P_d \quad (1.50)$$

Рост зёрен при рекристаллизации зависит от разности плотностей дислокаций в рекристаллизованных и деформированных зернах, и, согласно [102], движущая сила может быть определена как:

$$P_d = \tau_l (\rho_{Def} - \rho_{Rex}) + \frac{4\sigma_g}{D}, \quad (1.51)$$

где σ_g – энергия границы зерна, обычно принимаемая 0.5 J/m^2 [102].

Однако такой подход не применим к материалу, где имеются частицы вторых фаз, поскольку они тоже будут препятствовать движению границы. Для таких случаев авторы работы [102] предложили учитывать также силы, действующие на границу со стороны частиц, т.е. рассматривать суперпозицию движущей силы P_d и силы, действующей со стороны частиц P_Z .

$$v_b = m_{GB} (P_d - P_Z) \quad (1.52)$$

Дисперсные частицы создают тормозящее усилие P_Z или давление на границу зерна и это может существенно влиять на процессы возврата, рекристаллизации и роста зерна. В [65] получено выражение для силы, действующей со стороны сферических частиц, распределенных случайным образом в матрице:

$$P_Z = \frac{3\sigma_g f}{2 \bar{r}} \quad (1.53)$$

Подвижность высокоугловых границ зерен m_{GB} может быть рассчитана по формуле (1.14).

Доля мигрирующих границ зерен γ_{GB} в выражении (1.48), в наибольшей степени определяется скоростью зарождения новых зерен во время начала рекристаллизации и процессами столкновения границ зерен на финальной стадии [1]. Следовательно, γ зависит от доли рекристаллизованного материала X . В работе [100] дается выражение для расчёта доли подвижных границ зерен γ_{GB} :

$$\gamma_{GB} = (0.1 + X)^{0.5} (1 - X) \left(\frac{\rho}{\rho_{cr}} \right) \quad (1.54)$$

Критическая плотность дислокаций, после которой начинается рекристаллизация, согласно [98], определяется как:

$$\rho_{cr} = \frac{8\sigma_g}{\tau_{cl}} \quad (1.55)$$

Обзор физически более строгих моделей структурообразования показал, что в основном они имеют дело с однофазными материалами, такими как никель, алюминий, чистое железо [94-96]. И хотя некоторые исследователи [99-102] применяют подобные подходы к низколегированным сталям, они либо совсем игнорируют эволюцию частиц вторых фаз и не учитывают влияние со стороны ансамбля карбонитридных выделений на кинетику рекристаллизации и роста зерна аустенита, либо используют весьма упрощённые модели для кинетического моделирования. Тем не менее, по сравнению с классическими полуэмпирическими подходами, модели на основе так называемого «метода внутренней переменной» выглядят более перспективно для описания структурообразования в многофазных системах (в частности в низколегированных сталях).

1.3 Выводы и постановка задачи исследования.

Проведенный аналитический обзор работ, выполненных в рассматриваемых областях компьютерного моделирования, позволяет сделать следующие выводы:

1. На сегодняшний день CALPHAD-метод является наиболее подходящим для построения описания и проведения расчётов термодинамического равновесия многокомпонентных систем. В настоящее время построены термодинамические описания для ряда систем, моделирующих стали с карбонитридным упрочнением, но эти описания учитывают присутствие в стали, наряду с железом, только углерода, азота и карбонитридообразующих элементов. В то же время, в реальных сталях обычно содержится более 10 элементов, присутствие которых тоже крайне желательно учитывать при проведении термодинамических расчетов.
2. Анализ исследований по моделированию кинетики диффузионных фазовых превращений показал, что, несмотря на значительный прогресс, достигнутый к настоящему времени в области моделирования эволюции выделений в матрице,

большинство работ не лишены существенных недостатков. В частности, в большинстве исследований рассматривается эволюция выделений относительно простого состава в двухфазной системе. Это достаточно далеко от того, что имеет место в реальных сталях. К примеру, некоторые из них не позволяют описать эволюцию выделений на всех этапах: зарождения частиц, их роста, растворения и коагуляции, а также на переходных стадиях. Большинство моделей имеют дело с частицами стехиометрического состава и предназначены для описания эволюции только одной избыточной фазы, хотя на практике в низколегированных сталях может быть несколько карбонитридных фаз имеющих сложный состав. Разработка модели, лишенной этих недоработок, позволит более корректно описывать эволюцию карбонитридных частиц в сталях легированной Ti, Nb и V при термической обработке.

3. Существуют различные модели, позволяющие прогнозировать размер зерна в материалах, содержащих выделения вторых фаз. Однако результаты, которые можно получить на основе этих моделей, существенно различаются, и трудно отдать предпочтение какой-то из них.
4. Ранее моделирование эволюции структуры при горячей деформации описывалось исключительно полуэмпирическими моделями, которые определяют корреляцию между внешними параметрами процесса деформации, (такими как температура, скорость и степень деформации), и получаемой микроструктурой. В последние годы наметилась тенденция моделировать поведение материала при горячей деформации, опираясь на физические явления внутри материала. Это так называемый метод внутренней переменной. По сравнению с полуэмпирическими моделями, метод «внутренней переменной» выглядит предпочтительнее, поскольку он построен на более физически обоснованных представлениях. Тем не менее, имеющиеся модели крайне упрощённо учитывают влияние на кинетику процесса со стороны выделений вторых фаз, либо не учитывают его вовсе, а для ряда сталей и сплавов именно это влияние решающим образом определяет получаемые характеристики материала.

В соответствии с приведенными выводами в диссертации были поставлены следующие задачи:

1. На основе CALPHAD-метода построить термодинамическое описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si для температурной области существования аустенита. Разработать программу для ЭВМ с целью проведения термодинамических расчетов в этой системе и выполнить расчеты для анализа влияния Al, Cr, Mn, Ni, Si на фазовый состав.

2. Разработать модель для описания эволюции нескольких полидисперсных ансамблей выделений сложного состава в многокомпонентных системах в процессе изотермической выдержки на всех стадиях процесса: зарождения, роста, растворения и коагуляции. Выполнить расчеты эволюции выделений в низколегированных сталях с добавками нескольких карбонитридообразующих элементов и проанализировать их результаты.
3. Разработать методы прогнозирования размера зерна при аустенитизации сталей с карбонитридным упрочнением на основе результатов моделирования эволюции выделений и существующих моделей для предсказания размера зерна материалов, содержащих дисперсные частицы.
4. Построить единую модель для описания эволюции структуры аустенита и состояния карбонитридных выделений при горячей деформации и рекристаллизации с учетом взаимного влияния процессов эволюции карбонитридных выделений и структуры аустенита.

2 Прогнозирование равновесного фазового состава стали при изотермической выдержке в аустенитной области методом компьютерной термодинамики

Как уже отмечалось в литературном обзоре, большинство обработок низколегированных сталей включают в себя операцию аустенитизации. Во время этой операции может достигаться состояние близкое к равновесному, что позволяет использовать методы термодинамического моделирования для прогнозирования фазового состояния системы.

Растворимость карбонитридных фаз в аустените для сталей, легированных карбонитридообразующими элементами, уже исследовалась в ряде работ [19–26], но поскольку промышленные стали с карбонитридным упрочнением могут содержать более десятка элементов, есть потребность в построении более сложных термодинамических описаний, включающих эти элементы. Такие элементы как Al, Cr, Mn, Ni и Si в том или ином количестве встречаются практически во всех сталях. Они могут, как оставаться в стали как в качестве технологических примесей, так и специально добавляться с определенной целью. В связи с этим возникает вопрос о том, чтобы учесть влияние данных элементов на растворимость карбонитридных фаз. Решению этой задачи и посвящена данная глава. Здесь описано построение термодинамического описания системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si, и приводятся результаты расчётов, выполненных на основе данного описания.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [103, 104].

2.1 Термодинамическое описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si

В настоящей работе при построении термодинамического описания системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si в качестве базового было взято описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N, использованное в [26] для исследования карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях с V, Nb и Ti. Для обеспечения совместимости термодинамических описаний подсистем, входящих в эту систему, описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si строилось на основе CALPHAD-метода [11].

Твердые растворы, кубические карбиды, нитриды и карбонитриды рассматривались как соединения с двумя подрешетками, первая из которых заполнена металлическими атомами, а вторая – атомами внедрения и структурными вакансиями. Для системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si рассматриваемые фазы описываются формулой $(\text{Fe}, \text{M}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ti})_{a_1} (\text{Va}, \text{C}, \text{N})_{a_2}$, где M – это Al, Cr, Mn, Ni и/или Si, ОЦК α -твердый раствор (феррит) имеет подрешеточную формулу $(\text{Fe}, \text{M}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ti})_1 (\text{Va}, \text{C}, \text{N})_3$, т.е., $a_1 = 1$, $a_2 = 3$; для фаз с ГЦК решеткой

металлических атомов (аустенита, кубического карбида, нитрида и карбонитрида) – $a_1 = 1$, $a_2 = 1$.

Поскольку исследовалась растворимость кубических карбонитридов в аустените, далее приводятся параметры только для ОЦК и ГЦК структур, а также для тех фаз, которые, помимо карбонитридов, могут появиться в равновесии с аустенитом в низколегированных сталях при аустенитизации.

1.1.1 Термодинамические параметры, учитывающие влияние алюминия

Обработка системы Al-C-Fe на основе CALPHAD метода была проведена в [105], где ряд термодинамических параметров этой системы был оценен с помощью первопринципных расчётов. Однако в более свежей работе по Al-C-Fe – [106] – отмечается, что предложенный в [105] набор параметров плохо описывает расширение аустенитной области при добавлении углерода в систему Al-Fe. Кроме того, в [106] указывается, что экстраполяции, построенные из существующих оценок бинарных систем, дают слишком низкую растворимость Al в аустените. И это невозможно исправить никакими параметрами третьего порядка. Поэтому в [106] была проведена переоценка параметров для ГЦК и ОЦК фаз в системах Al-Fe и Al-C на основе первопринципных расчётов. В результате для системы Al-C были получены следующие значения (здесь и далее указаны только те параметры, которые не были приведены в работах [24-26]):

$$G_{Al:C}^{FCC} = 81000 + G_{Al}^{BCC} + G_C^{Grafit} \quad (2.1)$$

$$L_{Al:C,Va}^{FCC} = -80000 + 8T \quad (2.2)$$

$$G_{Al:C}^{BCC} = 100000 - 80T + G_{Al}^{BCC} + 3G_C^{Grafit} \quad (2.3)$$

$$L_{Al:C,Va}^{BCC} = 130000 - 14T \quad (2.4)$$

В [106] также были рассчитаны параметры $L_{Al,Fe:Va}^{FCC}$ и $L_{Al,Fe:Va}^{BCC}$, но позже, в [107] была выполнена некоторая переоценка данных параметров (в том числе, с учётом предложенного в [106] описания):

$$L_{Al,Fe:Va}^{FCC} = -104700 + 30.65T + (30000 - 7T)(Y_{Al} - Y_{Fe}) + (32200 - 17T)(Y_{Al} - Y_{Fe})^2 \quad (2.5)$$

$$L_{Al,Fe:Va}^{BCC} = -122960 + 32T + 2945.2(Y_{Al} - Y_{Fe}) \quad (2.6)$$

Параметры, определяемые формулами (2.1)-(2.6), совместимы с описанием базовой системы Fe-V-Nb-Ti-C-N, построенным в [26], и были использованы при выполнении расчётов в данной работе.

Оптимизация системы Al-Fe-N была выполнена в [108]. При этом параметры для системы Fe-N в ней были взяты из [109] (так же, как и в работе [26]), а для Fe-Al [108]. Единственный параметр, который потребовал оценки, это $G_{Al:N}^{FCC}$. В [108] отмечается, что поскольку содержание Al и N в γ -Fe одновременно не бывает очень большим, его значение

можно выбирать достаточно произвольно. Поэтому оно было выбрано из общих соображений таким образом, чтобы оно превышало свободную энергию образования фазы AlN:

$$G_{Al:N}^{FCC} = 20000 + G_{AlN}, \quad (2.7)$$

$$G_{AlN} = -345837 + 359.862T - 54.3087T \cdot \ln(T) + 8.56 \cdot 10^{-4}T^2 + 2.326 \cdot 10^6T^{-1} - 1.26 \cdot 10^8T^{-2} \quad (2.8)$$

Однако результаты расчётов (рисунок 2.1), выполненных с использованием данного значения, заметно отличаются как от экспериментальных результатов [110] (которые учитывались и в [108]), так и от линии растворимости, построенной по значению произведения растворимости AlN в γ -Fe, предложенному в [111]:

$$Lg([\%Al][\%N]) = 1.95 - 7400/T \quad (2.9)$$

По этой причине была проведена попытка переоценки данного параметра. В [110] отмечается, что при небольшом содержании Al в сплаве растворимость N в γ -Fe практически не зависит от количества Al. Поэтому при оптимизации значимость экспериментальной точки, соответствующей температуре 1050°C учитывалась в меньшей степени. Кроме того, оказалось, что без введения температурной зависимости данного параметра, нельзя достичь удовлетворительно согласия с данными [110] и [111]. В результате оптимизации было получено следующее значение:

$$G_{Al:N}^{FCC} = -2.555 \cdot 10^7 + 16667T + G_{AlN}^{HCP} \quad (2.10)$$

Результаты расчётов растворимости AlN в γ -Fe с использованием параметра в соответствии с выражением (2.10) (представлены на рисунке 2.1 сплошной линией), показывают гораздо лучшее согласие с экспериментальными данными [110] и значением произведения растворимости [111], чем расчёты с использованием значения этого параметра, представленного выражением (2.7). Однако попытка использования данного параметра с большим числом элементов приводит к аномально высоким концентрациям Al в кубических нитридах. Предположительно это обусловлено недостатком экспериментальных данных и/или высокой погрешностью результатов, на основе которых была предпринята попытка оценить параметр. Поэтому полученное значение пришлось отвергнуть.

Термодинамическое описание системы Al-C-Ti на основе CALPHAD-метода было предложено в недавней работе [112]. При этом данные по системам Al-C, Al-Ti и C-Ti были взяты из работ [106], [113] и [114], соответственно. Таким образом, построенное в [112] описание является совместимым с тем, которое было использовано в [26] для подсистемы Ti-C-N, а также с параметрами по системе Al-C, принятым выше.

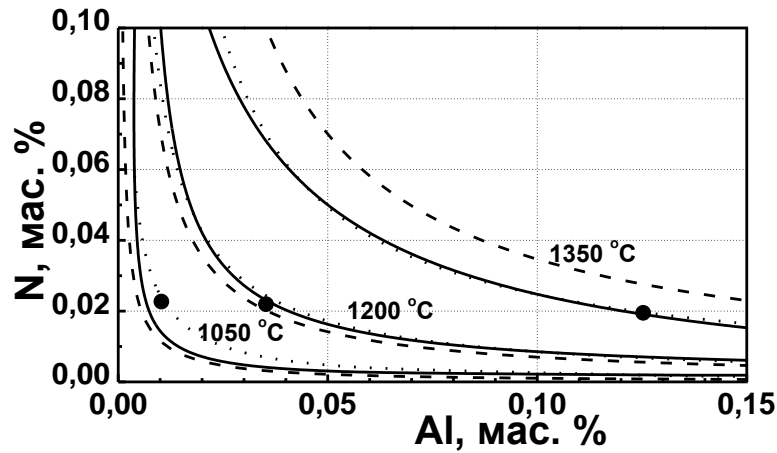


Рисунок 2.1 – Растворимость AlN в γ -Fe. ● – экспериментальные данные [110]. Точечная линия – расчёт произведению растворимости [111]; пунктир – расчёт с использованием значения (2.7), сплошная линия – расчёт с использованием значения (2.10)

На момент выхода работы [113] существовало несколько альтернативных описаний системы Al-Ti. Они учитывались в работе [113], однако в ней было отмечено, что ни одно из них не отражает современные экспериментальные данные, поэтому авторам работы [113] пришлось провести переоценку параметров системы Al-Ti. В частности, для ГЦК и ОЦК были получены следующие значения:

$$L_{Al,Ti:Va}^{FCC} = -119185 + 40.723T \quad (2.11)$$

$$L_{Al,Ti:Va}^{FCC} = -132903 + 39.961T \quad (2.12)$$

Значения этих параметров, а также параметров для ГЦК и ОЦК фаз в подсистеме Al-C-Ti, предложенные в [112], были приняты в настоящей работе для проведения расчётов в системе Fe-Al-Ti-Nb-V-C-N:

$$L_{Al,Ti:C}^{FCC} = -110000 - 75000(Y_{Al} - Y_{Ti}) - 110000(Y_{Al} - Y_{Ti})^2 \quad (2.13)$$

$$L_{Al,Ti:C}^{BCC} = -733000 \quad (2.14)$$

Оценка параметров для системы Al-N-Ti проводилась в работах [115,116]. Хотя в них используются разные описания системы Al-Ti (причём оба – не на основе [113]), они являются потенциально совместимыми с базовым описанием [26] – оба используют те же описания систем Ti-N [115] и Al-N [108], что и [26]. Но, как в работе [115], так и в [116] описание для кубического нитрида было составлено только из параметров для бинарных подсистем, т.е. параметры $L_{Al,Ti:N}^{FCC}$ и $L_{Al,Ti:Va,N}^{FCC}$ не были оценены, а были приняты равными нулю.

В [115] было предложено значение параметра $G_{Al:N}^{FCC}$ в виде:

$$G_{Al:N}^{FCC} = 70000 + 10T + G_{AlN} \quad (2.15)$$

В отличие от работы [108], где значение этого параметра было взято достаточно произвольно, в [115] оно было оценено на основе данных [116] об энергии Гиббса перехода из метастабильной области (Ti,Al)N к стабильной TiN+AlN. Однако оценка проводилась в

предположении идеального смешения Al и Ti в первой подрешётке ГЦК-фазы, а, судя по значению параметра $L_{Al,Ti:Va}^{FCC}$, представленного выражением (2.12), эти элементы смешиваются далеко не идеально. Это обстоятельство указывает на систематическую ошибку, заложенную в параметре $G_{Al:N}^{FCC}$, представленного уравнением (2.15). Тем не менее, поскольку лучшей оценки на сегодняшний день предложено не было, при построении описания системы Fe-Al-V-Nb-Ti-C-N и проведении расчётов использовалось это значение.

Параметр для ОЦК фазы был взят из [109]:

$$G_{Al:N}^{BCC} = G_{Al:N}^{FCC} + 2G_{N_2}^{Gas} \quad (2.16)$$

Аналогично системе Al-Ti, авторами работы [113] была проанализирована имеющаяся информация по системе Al-Nb [117] и выполнена переоценка параметров $L_{Al,Nb:Va}^{BCC}$ и $L_{Al,Nb:Va}^{FCC}$. Эти значения и были использованы в данной работе:

$$L_{Al,Nb:Va}^{FCC} = -61684 - 40679(Y_{Al} - Y_{Nb}) \quad (2.17)$$

$$L_{Al,Nb:Va}^{BCC} = -95384.4 + 20.186T - 5995(Y_{Al} - Y_{Nb}) \quad (2.18)$$

Значения параметров $L_{Al,V:Va}^{BCC}$ и $L_{Al,V:Va}^{FCC}$ были взяты из [118]:

$$L_{Al,V:Va}^{FCC} = -69800 + 15T - 8000(Y_{Al} - Y_V) \quad (2.19)$$

$$L_{Al,V:Va}^{BCC} = -95000 + 20T \quad (2.20)$$

2.1.1 Термодинамические параметры, учитывающие влияние хрома

Термодинамическое описание системы Fe-Cr-C предложено в двух работах [119] и [120] в рамках построения термодинамического описания для системы Fe-Cr-Ni-C. Обе работы базируются на оценке параметров для системы Fe-Cr-C из [121], но и в [119], и в [120] ряд параметров для системы Fe-Cr-C пересмотрен с учетом новых данных по растворимости карбидов хрома. Однако другие исследователи впоследствии посчитали описание [120] более удачным и использовали его в качестве базового для построения описаний других систем, как, например, в работе [122] по C-Cr-Fe-Ni-O, а в [123] и [124] на основе описания [120] была выполнена переоценка некоторых параметров для Fe-Cr-C с учётом появившихся за прошедшее время новых экспериментальных данных. К сожалению, полученные значения параметров не приводятся в [123], поэтому использовалось уточнённое описание системы Fe-Cr-C, предложенное в [124], в которой были получены следующие выражения для термодинамических параметров этой системы:

$$G_{Cr:C}^{FCC} = 1200 - 1.94T + G_{Cr}^{BCC} + G_C^{Grafit} \quad (2.21)$$

$$L_{Cr:C,Va}^{FCC} = -11977 + 6.8194T \quad (2.22)$$

$$L_{Cr,Fe:Va}^{FCC} = 10833 - 7.477T + 1410(Y_{Cr} - Y_{Fe}) \quad (2.23)$$

$$L_{Cr,Fe:C}^{FCC} = -69534 + 3.2353T \quad (2.24)$$

$$G_{Cr:C}^{BCC} = 416000 + G_{Cr}^{BCC} + 3G_C^{Grafit} \quad (2.25)$$

$$L_{Cr:C, Va}^{BCC} = -190T \quad (2.26)$$

$$L_{Cr, Fe: Va}^{BCC} = 20500 - 9.85T \quad (2.27)$$

$$L_{Cr, Fe: C}^{BCC} = -1320000 + 667.7T \quad (2.28)$$

Цементит.

Подрешётчатая формула $(Fe, Cr)_3(C)_1$:

$$G_{Fe:C}^{Cem} = -10195.860754 + 690.94988763T - 118.47637T \cdot \ln(T) - 0.00007T^2 + 590527/T \quad (2.29)$$

$$G_{Cr:C}^{Cem} = -48000 + 9.28888T + 3G_{Cr:C}^{BCC} + G_C^{Grafit} \quad (2.30)$$

$$L_{Cr, Fe: C}^{Cem} = 14586 - 9.18T \quad (2.31)$$

$M_{23}C_6$.

Подрешётчатая формула $(Fe, Cr)_{20}(Fe, Cr)_3(C)_6$:

$$G_{Fe: Fe: C}^{M_{23}C_6} = 15000 + (23/3)G_{Fe: C}^{Cem} - (5/3)G_C^{Grafit} \quad (2.32)$$

$$G_{Cr: Cr: C}^{M_{23}C_6} = -521983 + 3622.24T - 620.965T \cdot \ln(T) - 0.126431T^2 \quad (2.33)$$

$$G_{Fe: Cr: C}^{M_{23}C_6} = (20/23)G_{Fe: Fe: C}^{M_{23}C_6} + (3/23)G_{Cr: Cr: C}^{M_{23}C_6} \quad (2.34)$$

$$G_{Cr: Fe: C}^{M_{23}C_6} = (3/23)G_{Fe: Fe: C}^{M_{23}C_6} + (20/23)G_{Cr: Cr: C}^{M_{23}C_6} \quad (2.35)$$

$$L_{Cr, Fe: Cr: C}^{M_{23}C_6} = L_{Cr, Fe: Fe: C}^{M_{23}C_6} = 6609 - 43600(Y_{Cr} - Y_{Fe}) \quad (2.36)$$

$$L_{Cr: Cr, Fe: C}^{M_{23}C_6} = L_{Fe: Cr, Fe: C}^{M_{23}C_6} = 991 - 6540(Y_{Cr} - Y_{Fe}) \quad (2.37)$$

M_7C_3 .

Подрешётчатая формула $(Fe, Cr)_7(C)_3$:

$$G_{Fe: C}^{M_7C_3} = 2.333G_{Fe: C}^{Cem} + 0.667G_C^{Grafit} \quad (2.38)$$

$$G_{Cr: C}^{M_7C_3} = -201690 + 1103.128T - 190.177T \cdot \ln(T) - 0.0578207T^2 \quad (2.39)$$

$$L_{Fe, Cr: C}^{M_7C_3} = 81940 - 61.86T - 7310(Y_{Cr} - Y_{Fe}) + 27500(Y_{Cr} - Y_{Fe})^2 \quad (2.40)$$

Наиболее известная обработка системы Fe-Cr-N в рамках CALPHAD-метода была проведена в работе Фриск [125]. Она базируется на описании системы Cr-Fe, предложенном в [121]. А в том описании Fe-V-Nb-Ti-C-N [26], которое принято в настоящей работе за базовое, параметры для подсистемы Fe-N были взяты как раз из работы Фриск [125]. Таким образом, описание, предложенное в [125], удовлетворяет требованиям совместимости. Кроме того, термодинамические параметры, полученные в [125], позже были апробированы на ряде систем более высокого порядка, и на сегодняшний день считаются достаточно надежными. По этим причинам предложенный Фриск [125] набор параметров был использован здесь для описания подсистемы Fe-Cr-N:

$$G_{Cr: N}^{FCC} = -124460 + 142.16T - 8.5T \cdot \ln(T) + G_{Cr}^{BCC} + 1/2G_{N_2}^{Gas} \quad (2.41)$$

$$L_{Cr: N, Va}^{FCC} = 20000 \quad (2.42)$$

$$L_{Cr, Fe: N}^{FCC} = -128930 + 86.49T + 24330(Y_{Cr} - Y_{Fe}) \quad (2.43)$$

$$L_{Cr, Fe: N, Va}^{FCC} = -162516 \quad (2.44)$$

$$G_{Cr:N}^{BCC} = 311870 + 29.12T + G_{Cr}^{BCC} + 3G_{N_2}^{Gas} \quad (2.45)$$

$$L_{Cr:N,Va}^{BCC} = -200000 \quad (2.46)$$

$$L_{Cr,Fe:N}^{BCC} = -799379 + 293T \quad (2.47)$$

Параметр $L_{Cr,Ti:Va}^{FCC}$ был взят из [126]:

$$L_{Cr,Ti:Va}^{FCC} = 66300 - 27.7T \quad (2.48)$$

а параметры для ОЦК и ГЦК фаз в подсистеме Fe-Cr-V-C – из [127], за исключением уточнённых в [124] параметров $L_{Cr,Fe:C}^{BCC}$ и $L_{Cr,Fe:C}^{FCC}$:

$$L_{Cr,V:C}^{FCC} = 35698 - 50.0981T \quad (2.49)$$

$$L_{Cr,V:Va}^{BCC} = L_{Cr,V:Va}^{FCC} = -9874 - 2.6964T - (1720 + 2.5237T)(Y_{Cr} - Y_V) \quad (2.50)$$

Единственная оптимизация параметров для системы Cr-Nb-C выполнена в [128].

Поэтому параметр $L_{Cr,Nb:C}^{FCC}$ был взят из этой работы:

$$L_{Cr,Nb:C}^{FCC} = -23000 \quad (2.51)$$

2.1.2 Термодинамические параметры, учитывающие влияние марганца

При выборе термодинамического описания подсистем, включающих Mn и C, можно найти как относительно старые оценки, например, выполненные в [129] (по системе Fe-Cr-Mn-C) и в [130] (по Fe-Mn-V-C), так и новые [131] (по Fe-Mn-Nb-C). При прочих равных условиях лучше использовать более новое описание, так как оно, как правило, учитывает всё последние экспериментальные данные. Поэтому было использовано описание, построенное в [131]. Оно базируется на том же описании Fe-Mn [132], что и в работе [130], и переоценках систем Mn-C и Fe-Mn-C, выполненных, соответственно, в [133] и [134]. Для подсистемы Fe-Mn-Nb в [131] используется набор параметров, предложенный в [135], за исключением параметра $L_{Fe,Nb:Va}^{FCC}$, который был переоценен в [131]. Однако авторы [131] в работе по оценке системы Fe-Mn-Nb-N [136] ещё раз пересмотрели значение этого параметра для лучшего соответствия экспериментальным данным по растворимости NbN в аустените. При переоценке $L_{Fe,Nb:Va}^{FCC}$ значения других параметров в системе Fe-Nb-C были приняты из работы по системе Fe-Nb-Ti-C-N [137] и фиксированы. Последнее особенно важно, так как обеспечивает совместимость описания, представленного в [131] с описанием Fe-V-Nb-Ti-C-N, построенным в [26].

В настоящей работе для подсистемы Fe-Mn-Nb-C были использованы следующие параметры:

$$G_{Mn:C}^{FCC} = 13.659T + G_{Mn}^{BCC} + G_C^{Grafit} \quad (2.52)$$

$$G_{Mn:C}^{BCC} = 10000 + 30T + G_{Mn}^{BCC} + 3G_C^{Grafit} \quad (2.53)$$

$$L_{Fe,Mn:Va}^{FCC} = -7762 + 3.865T - 259(Y_{Fe} - Y_{Mn}) \quad (2.54)$$

$$L_{Fe,Mn:Va}^{BCC} = -2759 + 1.237T \quad (2.55)$$

$$L_{Fe,Mn:C}^{FCC} = 20082 - 11.6312T \quad (2.56)$$

$$L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{BCC}} = 34052 - 23.467T \quad (2.57)$$

$$L_{\text{Mn:C,Va}}^{\text{FCC}} = -41335 \quad (2.58)$$

$$L_{\text{Mn,Nb:Va}}^{\text{FCC}} = 6305.5 \quad (2.59)$$

$$L_{\text{Fe,Nb:Va}}^{\text{FCC}} = -6176 - 2.04T \quad (2.60)$$

$$L_{\text{Fe,Nb:Va}}^{\text{BCC}} = -25373 + 17.1886T \quad (2.61)$$

$$T_{\text{c Mn:Va}}^{\text{FCC}} = -1620 \quad (2.62)$$

$$T_{\text{c Fe,Mn:Va}}^{\text{FCC}} = -2282 - 2068(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Mn}}) \quad (2.63)$$

$$\beta_{\text{Mn:Va}}^{\text{FCC}} = 1.86 \quad (2.64)$$

Цементит.

Подрешётчатая формула $(\text{Fe, Mn})_3(\text{C})_1$:

$$G_{\text{Mn:C}}^{\text{Cem}} = -40379 + 3.524T + 3G_{\text{Mn}}^{\text{BCC}} + G_{\text{C}}^{\text{Grafit}} \quad (2.65)$$

$$L_{\text{Mn,Fe:C}}^{\text{Cem}} = 10434 - 14.281T \quad (2.66)$$

M_{23}C_6 .

Подрешётчатая формула $(\text{Fe, Mn})_{20}(\text{Fe, Mn})_3(\text{C})_6$:

$$G_{\text{Mn: Mn:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = -308065 + 50.966T + 23G_{\text{Mn}}^{\text{BCC}} + 6G_{\text{C}}^{\text{Grafit}} \quad (2.67)$$

$$G_{\text{Fe: Mn:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = (20/23)G_{\text{Fe: Fe:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} + (3/23)G_{\text{Mn: Mn:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} \quad (2.68)$$

$$G_{\text{Mn: Fe:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = (3/23)G_{\text{Fe: Fe:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} + (20/23)G_{\text{Mn: Mn:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} \quad (2.69)$$

$$L_{\text{Fe,Mn: Fe,Mn:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = -100000 \quad (2.70)$$

M_7C_3 .

Подрешётчатая формула $(\text{Fe, Mn})_7(\text{C})_3$:

$$G_{\text{Mn:C}}^{\text{M}_7\text{C}_3} = -111765 + 13.092T + 7G_{\text{Mn}}^{\text{BCC}} + 3G_{\text{C}}^{\text{Grafit}} \quad (2.71)$$

В недавней работе [136] описание системы Fe-Mn-Nb-N строилось аналогично [131], в основном, из бинарных подсистем. При этом параметры для Mn-N были взяты из работы [138]. Однако автор [138] в более поздней работе [139] построил описание трёхкомпонентной системы Fe-Mn-N. Аналогично базовой системе [26], параметры для системы Fe-N в ней были взяты из [109], а для Fe-Mn – из [132] (так же, как и в [131]), что позволяет использовать описание Fe-Mn-N [139] в настоящей работе:

$$G_{\text{Mn:N}}^{\text{FCC}} = -75940 + 292.226T - 50.294T \cdot \ln(T) + 265051T^{-1} \quad (2.72)$$

$$L_{\text{Mn:N,Va}}^{\text{FCC}} = -69698 + 11.585T \quad (2.73)$$

$$L_{\text{Fe,Mn:N}}^{\text{FCC}} = 53968 - 38.102T - 28787(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Mn}}) \quad (2.74)$$

$$G_{\text{Mn:N}}^{\text{BCC}} = -55600 + 606.648T - 100.41T \ln(T) + 844897T^{-1} \quad (2.75)$$

$$L_{\text{Mn:N,Va}}^{\text{BCC}} = -185000 \quad (2.76)$$

$$L_{\text{Fe,Mn:N}}^{\text{BCC}} = -2759 + 1.237T \quad (2.77)$$

Параметры $L_{\text{Mn,V:Va}}^{\text{FCC}} = -11820$ и $L_{\text{Mn,V:Va}}^{\text{BCC}} = -10000$ были взяты из работы [130].

Оценок параметров взаимодействия с Mn и Ti, в ГЦК и ОЦК, к настоящему времени никем сделано не было, поэтому данными параметрами пришлось пренебречь.

2.1.3 Термодинамические параметры, учитывающие влияние никеля

В отличие от систем с Al, Cr и Mn, по системам с Ni термодинамической информации гораздо меньше. Особенно это касается оценок параметров взаимодействия с C и N.

Оптимизация параметров для системы Fe-Ni-C была выполнена в работе [140], и других оценок этой системы с тех пор не проводилось. Тем не менее, описание, предложенное в [140], вполне может быть использовано в настоящей работе, так как, во-первых, использует те же параметры для Fe-C, что и в [26]. И, во-вторых, опирается на те же значения энергий чистых элементов, которые приведены в ставшей на сегодняшний день фактическим стандартом базе данных SGTE [18]. Наконец, описание, представленное в [140], прошло апробацию при оценке других систем и используется до сих пор (правда, с небольшими модификациями, касающимися жидкой фазы [141]). Из работы [140] были использованы следующие параметры:

$$L_{\text{Fe,Ni:va}}^{\text{FCC}} = -12054.335 - 3.27413T + (11082.1315 - 4.45077T)(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}}) - 725.805174(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}})^2 \quad (2.78)$$

$$G_{\text{Ni:C}}^{\text{FCC}} = 45000 + 1.88T + G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} + G_{\text{C}}^{\text{Графит}} \quad (2.79)$$

$$L_{\text{Fe,Ni:C}}^{\text{FCC}} = 49074 - 7.32T - 25800(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}}) \quad (2.80)$$

$$G_{\text{Ni:C}}^{\text{BCC}} = 400000 - 100T + G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} + 3G_{\text{C}}^{\text{Графит}} \quad (2.81)$$

$$L_{\text{Fe,Ni:va}}^{\text{BCC}} = -956.63 - 1.28726T + (1789.03 - 1.92912T)(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}}) \quad (2.82)$$

$$L_{\text{Fe,Ni:C}}^{\text{BCC}} = -956.63 - 1.28726T + (1789.03 - 1.92912T)(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}}) \quad (2.83)$$

$$T_{\text{c Ni:va}}^{\text{FCC}} = 633 \quad (2.84)$$

$$T_{\text{c Fe,Ni:va}}^{\text{FCC}} = 2133 - 682(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}}) \quad (2.85)$$

$$\beta_{\text{Ni:va}}^{\text{FCC}} = 0.52 \quad (2.86)$$

$$T_{\text{c Fe,Ni:va}}^{\text{FCC}} = 9.55 + 7.23(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}}) + 5.93(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}})^2 + 6.18(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Ni}})^3 \quad (2.87)$$

$$T_{\text{c Ni:va}}^{\text{BCC}} = 575 \quad (2.88)$$

$$\beta_{\text{Ni:va}}^{\text{BCC}} = 0.85 \quad (2.89)$$

Цементит.

Подрешёточная формула $(\text{Fe, Ni})_3(\text{C})_1$:

$$G_{\text{Ni:C}}^{\text{Cem}} = -34700 + 20T + 3G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} + G_{\text{C}}^{\text{Графит}} \quad (2.90)$$

$$L_{\text{Ni,Fe:C}}^{\text{Cem}} = 29400 \quad (2.91)$$

M_{23}C_6 .

Подрешёточная формула $(\text{Fe, Ni})_{20}(\text{Fe, Ni})_3(\text{C})_6$:

$$G_{\text{Ni: Ni:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = 212988 + 23G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} + 6G_{\text{C}}^{\text{Графит}} \quad (2.92)$$

$$G_{\text{Fe: Ni:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = (20/23)G_{\text{Fe: Fe:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} + (3/23)G_{\text{Ni: Ni:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} \quad (2.93)$$

$$G_{\text{Ni: Fe:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} = (3/23)G_{\text{Fe: Fe:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} + (20/23)G_{\text{Ni: Ni:C}}^{\text{M}_{23}\text{C}_6} \quad (2.94)$$

M_7C_3 .

Подрешёточная формула $(Fe, Ni)_7(C)_3$:

$$G_{Ni:C}^{M_7C_3} = 193000 + 7G_{Ni}^{FCC} + 3G_C^{Grafit} \quad (2.95)$$

Работ, где бы оценивались параметры взаимодействия Ni с N в ГЦК и ОЦК, на сегодняшний день выполнено не было. Попытка оценки этих параметров взаимодействия Ni с N была предпринята в работе Фриск [142], но из-за недостатка экспериментальных данных параметры $L_{Ni:N,va}^{FCC}$ и $L_{Ni:N,va}^{BCC}$ были приняты равными нулю. Поэтому в настоящей работе соответствующий параметр также принимался равными нулю.

Оценка системы Fe-Nb-Ni была предпринята в [143]. При этом она основана на том же описании Fe-Ni, что и в [140], и совместима с описанием Fe-V-Nb-Ti-C-N [26] по подсистеме Fe-Nb. По этим причинам параметры, рассчитанные в [143], были использованы для моделирования системы Fe-Ni-V-Nb-Ti-C-N:

$$L_{Nb,Ni:va}^{FCC} = -70007.4 - 7.39667T + (96115 - 23.07497)(Y_{Nb} - Y_{Ni}) \quad (2.96)$$

$$T_{c Nb,Ni:va}^{FCC} = -1200 + 760(Y_{Nb} - Y_{Ni}) \quad (2.97)$$

$$\beta_{Nb,Ni:va}^{FCC} = 0 \quad (2.98)$$

Обработка системы Nb-Ni-Ti проводилась в [144], но в ней используется описание Nb-Ni, предложенное в [145], а также Nb-Ti, предложенное в [146], что делает его несовместимым с описанием Fe-V-Nb-Ti-C-N [26]. По этим причинам не представляется возможным использовать рассчитанные в [144] параметры $L_{Nb,Ni,Ti:va}^{FCC}$ и $L_{Nb,Ni,Ti:va}^{BCC}$, но параметры для бинарной системы Ni-Ti могут быть использованы. Различные значения параметров для этой системы были получены и в других исследованиях, но в контексте данной работы они не обладают какими-то особыми преимуществами, поэтому было решено использовать наиболее новое описание Ni-Ti, полученное в [144]:

$$L_{Ni,Ti:va}^{FCC} = -121925 + 16.994T - 32260(Y_{Ti} - Y_{Ni}) \quad (2.99)$$

$$T_{c Ni,Ti:va}^{FCC} = -4670 \quad (2.100)$$

$$\beta_{Ni,Ti:va}^{FCC} = 0 \quad (2.101)$$

$$L_{Ni,Ti:va}^{BCC} = -86548 + 11.464T - 20909(Y_{Ti} - Y_{Ni}) \quad (2.102)$$

$$T_{c Ni:va}^{BCC} = 575 \quad (2.103)$$

$$\beta_{Ni:va}^{BCC} = 0.85 \quad (2.104)$$

Параметры взаимодействия Ni и V в ГЦК были взяты из [147]:

$$L_{Ni,V:va}^{FCC} = -36365.6 + 3.75677T + (11860.7 - 9.0302T)(Y_{Ni} - Y_V) + (-10647.5 + 7.00964T)(Y_{Ni} - Y_V)^2 \quad (2.105)$$

Других работ, где бы была проведена оценка параметров взаимодействия Ni и V, не проводилось.

2.1.4 Термодинамические параметры, учитывающие влияние кремния

Термодинамическое описание системы Fe-Si-C было представлено в работе [148], а затем в [149] была выполнена переоценка ряда параметров для ГЦК, ОЦК и жидкой фазы. Описание, представленное в [149], удовлетворяет требованиям совместимости с тем, которое строится в настоящей работе: опирается на энергии Гиббса чистых элементов SGTE [18] и использует те же параметры для Fe-C, что и в [26]. Поэтому были использованы оцененные в [149] параметры взаимодействия Fe, Si и C:

$$L_{\text{Fe,Si:C}}^{\text{FCC}} = 226100 - 34.25T - 202400(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Si}}) \quad (2.106)$$

$$L_{\text{Fe,Si:C}}^{\text{BCC}} = 1000000 - 100T - 900000(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Si}}) \quad (2.107)$$

$$L_{\text{Fe,Si:va}}^{\text{BCC}} = -125248 + 41.116T - 142708(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Si}}) + 89907(Y_{\text{Fe}} - Y_{\text{Si}})^2 \quad (2.108)$$

К сожалению, это единственные параметры, которые удалось интегрировать в описание, поскольку в потенциально интересных работах, где проводится термодинамическая оценка систем с кремнием, например, по Ti-Si-N [150] или по Nb-Si-Ti [151], отсутствовали параметры, описывающие взаимодействие элементов в фазах с ГЦК и ОЦК решеткой. Это обусловлено тем, что в этих системах фазы с такой структурой не являются равновесными. В таких случаях соответствующие параметры оцениваются на основе исследований систем с химическими элементами, которые могут сформировать фазы с такой решёткой, однако на сегодняшний день таких работ, кроме [149], найти не удалось.

2.2 Анализ влияния легирующих добавок Al, Cr, Mn, Ni и Si на растворимость карбонитридов в аустените

Расчеты фазового равновесия выполнялись с помощью разработанной при участии автора программы GenieY [104]. Алгоритм программы основан на нахождении фазового состава стали отвечающего глобальному минимуму энергии Гиббса для заданной температуры и состава стали. На основе построенного термодинамического описания выполнен ряд расчётов, в которых исследовалась влияние Al, Cr, Mn, Ni, Si на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях. Стали моделировались системой Fe-M-V-Nb-Ti-C-N (где M – это Al, Cr, Mn, Ni или Si). Расчёты были выполнены для диапазона составов, соответствующих малоуглеродистым низколегированным сталям, в диапазоне температур, который охватывает аустенитную область и может представлять практический интерес. За основу была выбрана трубная сталь 10Г2ФБЮ, производимая на ряде предприятий по ТУ 14-3-1573-96 и ТУ 14-158-146-2004. Состав стали приведён в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав стали 10Г2ФБЮ, мас. %, по ТУ 14-3-1573-96

Al	C	Cr	Mn	N	Nb	Ni	Si	Ti	V
0.02 ÷ 0.05	0.09 ÷ 0.12	≤0.3	1.55 ÷ 1.75	≤0.012	0.02 ÷ 0.05	≤0.3	0.15 ÷ 0.5	0.01 ÷ 0.035	0.08 ÷ 0.12

Исходя из определённого ТУ диапазона составов стали, для проведения расчётов были выбраны следующие концентрации элементов: 0.1 мас. % С, 0.01 мас. % N, 0.035 мас. % Nb, 0.1 мас. % V и 0.01 мас. % Ti.

Сродство N к Ti значительно выше, чем к Al, Nb и V, и при содержании Ti на верхнем пределе ТУ весь азот будет связан с Ti. Поэтому для того, чтобы лучше продемонстрировать влияние Al, Cr, Mn, Ni и Si на карбонитридообразование, содержание Ti при расчетах было взято соответствующим его нижней границе согласно ТУ.

В исследованном диапазоне составов и температур в равновесии с аустенитом сосуществуют две карбонитридные фазы, одна из них ближе по составу к Nb(C,N), а другая – к (V, Ti)N. Именно таким образом и обозначены данные фазы на рисунке 2.2, где приводятся результаты расчётов зависимости равновесного фазового состава стали от температуры и количества Al в стали.

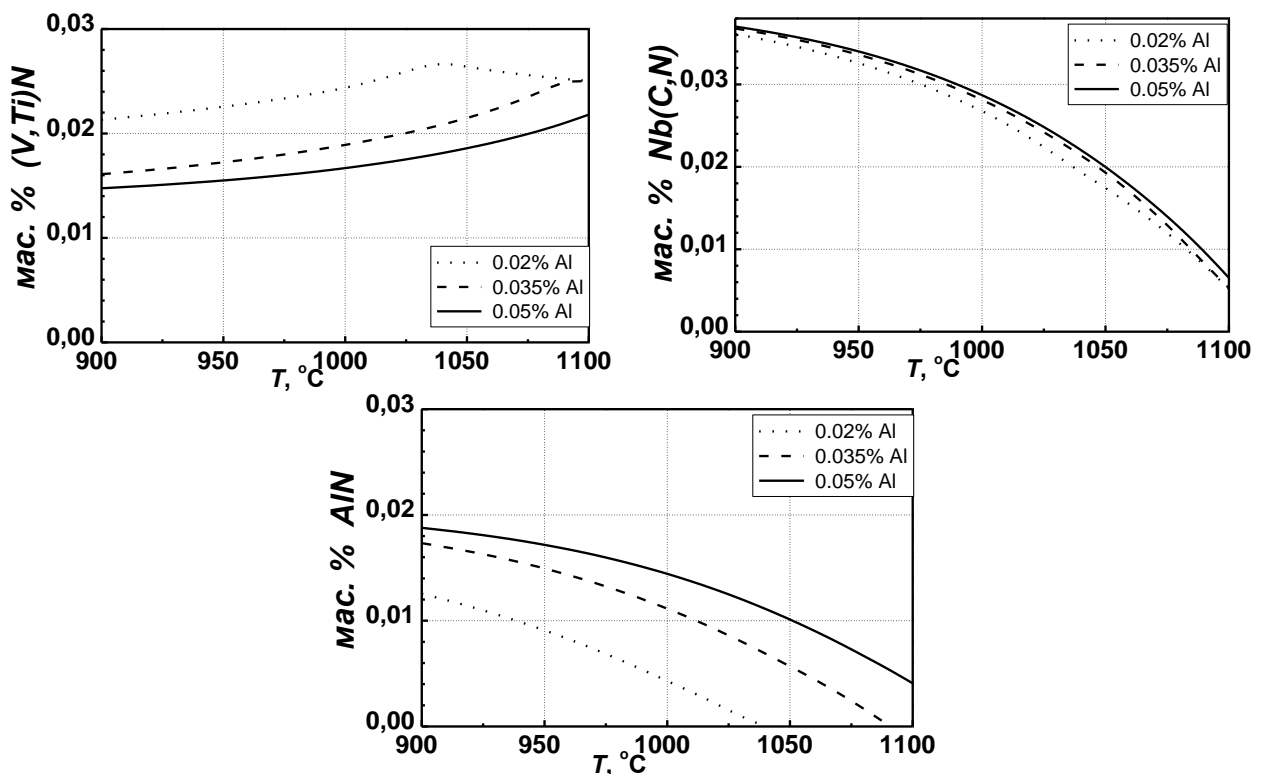


Рисунок 2.2 – Зависимость количеств вторых фаз от температуры и содержания Al в стали с 0.1 мас. % С, 0.01 мас. % N, 0.035 мас. % Nb, 0.1 мас. % V и 0.01 мас. % Ti.

Расчёты, приведённые на рисунке 2.2, показывают, что, Al может влиять на карбонитридообразование даже в том небольшом количестве, в котором он присутствует в данном сплаве. Наличие Al в твёрдом растворе γ -Fe меняет растворимость карбонитридов V, Nb

и Ti (см. параметры (2.11)-(2.20)), но главным образом он оказывает влияние через образование фазы AlN. Особенно сильно образование AlN влияет на (V, Ti)N: чем больше в сплаве Al и, соответственно, чем больше азота связано в AlN, тем меньше доля (V, Ti)N. Интересно также, что в присутствии в сплаве AlN с увеличением температуры количество (V, Ti)N не уменьшается, а возрастает. По-видимому, такой характер зависимости обусловлен связыванием азота в (V, Ti)N из растворяющегося AlN.

Проведённые расчёты также показывают, что доля (V, Ti)N практически не зависит от количества Al в системе для температур, при которых AlN полностью растворяется. Кроме того, из рисунка 2.2 видно, что количество Al в системе оказывает весьма незначительное влияние на растворимость ниобиевого карбонитрида во всём исследованном температурном интервале.

Другие легирующие добавки – Cr, Mn, Ni, Si – могут присутствовать в стали в большем количестве. Mn – почти до 2 мас. %. Чтобы сравнить степень их влияния, были построены зависимости равновесного фазового состава стали от количества этих элементов. Так же, как и для Al, сталь моделировалась системой Fe-M-V-Nb-Ti-C-N, где M – Cr, Mn, Ni, Si. Состав системы был взят тот же, что и для Al. Результаты расчетов приведены на рисунке 2.3.

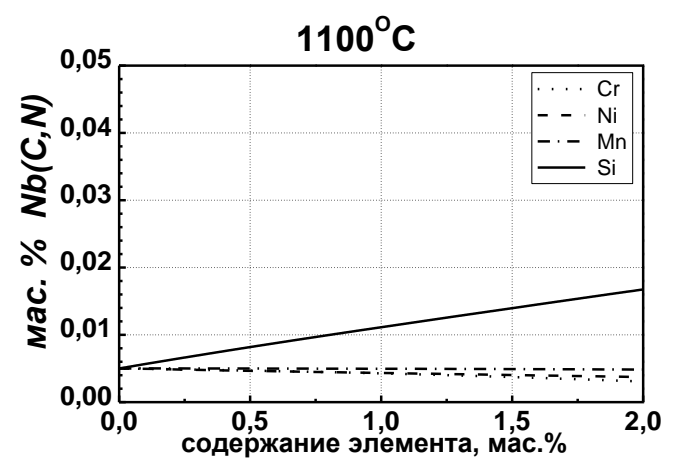
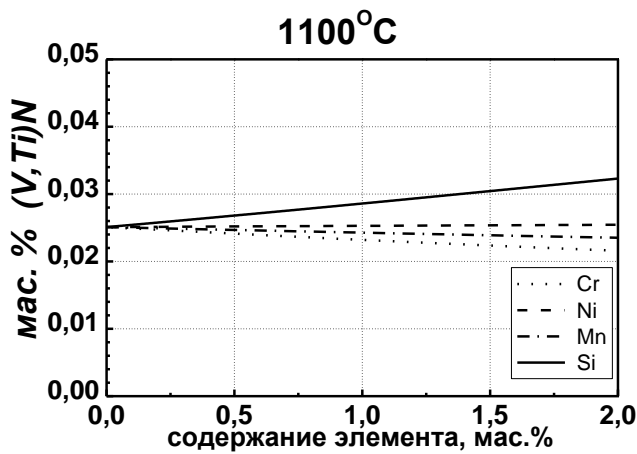
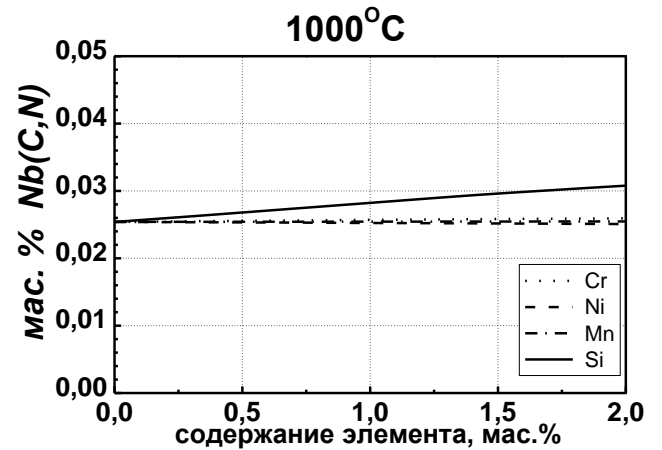
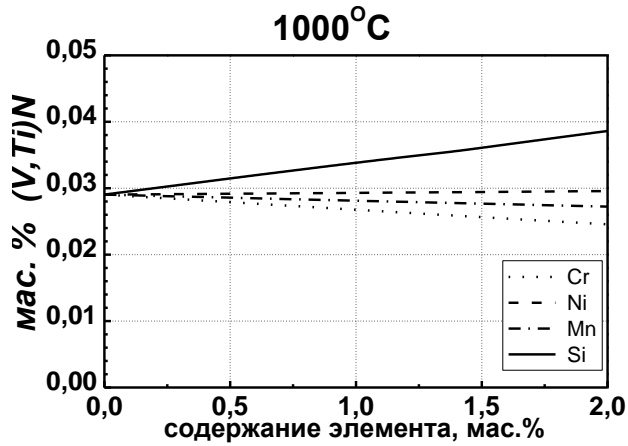
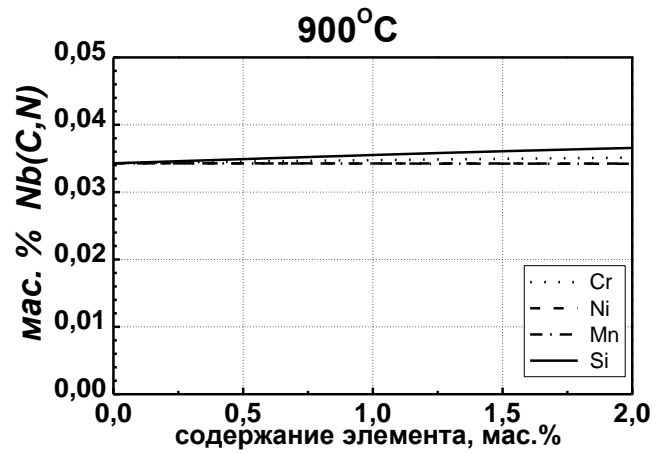
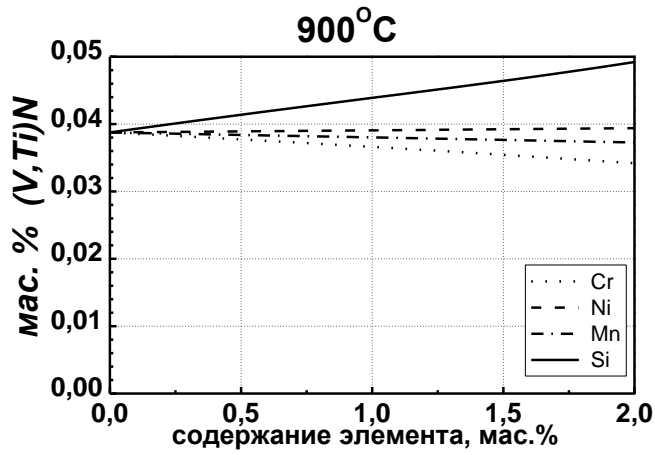


Рисунок 2.3 – Зависимость количества вторых фаз от температуры от содержания легирующих элементов в стали с 0.1 мас. % C, 0.01 мас. % N, 0.035 мас. % Nb, 0.1 мас. % V и 0.01 мас. % Ti при 900°C, 1000°C и 1100°C

2.3 Выводы по главе 2

1. Выполнен критический анализ имеющейся информации по системем Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si и построено ее термодинамическое описание, и аустенита и разработана программа, предназначенная для расчета фазового равновесия в этой системе.
2. На основе построенного термодинамического описания выполнена серия расчетов для составов характерных для малоуглеродистых низколегированных сталей. На основе анализа результатов расчетов показано, что из числа рассмотренных легирующих элементов (Al, Cr, Mn, Ni и Si) наибольшее влияние на растворимость карбонитридов оказывают Si и Al (последний – только в том случае, если, кроме кубических карбонитридов, образуется нитрид алюминия AlN). Остальные элементы в диапазоне составов, характерном для низколегированных сталей, на растворимость карбонитридов влияют незначительно.

3 Моделирование эволюции выделений нескольких карбонитридных фаз сложного состава в низколегированных сталях

Как было отмечено в литературном обзоре наиболее перспективным подходом для моделирования эволюции карбонитридных выделений является алгоритм, предложенный в работах [56-58]. Именно эти решения были взяты за основу при разработке методов моделирования эволюции выделений нескольких карбонитридных фаз сложного состава, где основное внимание уделялось доработке алгоритма и его расширению на случай, когда в системе присутствуют выделения несколько фаз и имеет место совместная эволюция этих фаз, включая процесс зарождения.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [152 - 155] .

Математическая модель

В общих чертах модель близка к описанной в [57-58]. Предполагалось, что выделения имеют сферическую форму и постоянный состав, на межфазных границах устанавливается локальное термодинамическое равновесие, и массоперенос контролируется объемной диффузией в матрице. Основное отличие данной модели состоит в том, что в ней учитывается возможность образования и кооперативной эволюции нескольких избыточных фаз. В общем случае эта модель может быть применена для описания поведения выделений самых разных фаз в матрице. С учетом того, что в фокусе интереса представляемой диссертационной работы находятся стали с карбонитридным упрочнением, далее предложенный алгоритм рассматривается на примере задачи об эволюции кубических выделений $(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x$ в аустенитной матрице, где $M_1 \dots M_n$ – карбонитридообразующие элементы, как правило, Nb, V и/или Ti.

Начальными условиями задачи являются состав сплава, составы и объемные доли (F_f) избыточных фаз, а также и распределения частиц по размерам в начальный момент времени для каждой фазы. Распределение частиц по размерам для каждой фазы f задается своей гистограммой, т.е. для частиц каждой фазы l -му интервалу их радиусов от $R_l^f - \Delta R_l^f / 2$ до $R_l^f + \Delta R_l^f / 2$ ставится в соответствие доля частиц h_l^f данной фазы, попадающих в этот интервал, среди частиц данной фазы. Здесь R_l^f – средний радиус частиц фазы f l -го интервала размеров, а ΔR^f – ширина интервала размеров для частиц данной фазы (для всех интервалов размеров частиц данной фазы ширина интервала размеров принимается одинаковой).

Метод основан на использовании приближения среднего поля. В этом случае скорость роста частиц каждого размерного класса каждой фазы формулируется через взаимодействие между частицей и ее средним окружением, то есть рассматривается взаимодействие между

частицей и аустенитной матрицей в полевых ячейках и предполагается, что концентрации компонентов на границах всех полевых ячеек одинаковы:

$${}^{\gamma}X_i^{fl}(r = {}^L R_i^f) = {}^{\gamma}X_i^L, \quad (3.1)$$

где ${}^{\gamma}X_i^{fl}$ – концентрация i -го компонента в аустенитной матрице ячейки, связанной с частицей фазы f l -го размерного интервала; ${}^{\gamma}X_i^L$ – концентрация i -го компонента в матрице на границах полевых ячеек, r – пространственная координата, ${}^L R_i^f$ – радиус полевой ячейки, связанной с частицей фазы f l -го размерного интервала.

Обмен веществом между частицами происходит через стенки полевых ячеек. Геометрическая схема модели эволюции выделений, основанная на приближении среднего поля, для системы, содержащей выделения нескольких фаз, показана на рисунке 3.1. Она во многом аналогична схеме, использовавшейся для двухфазной системы [58].

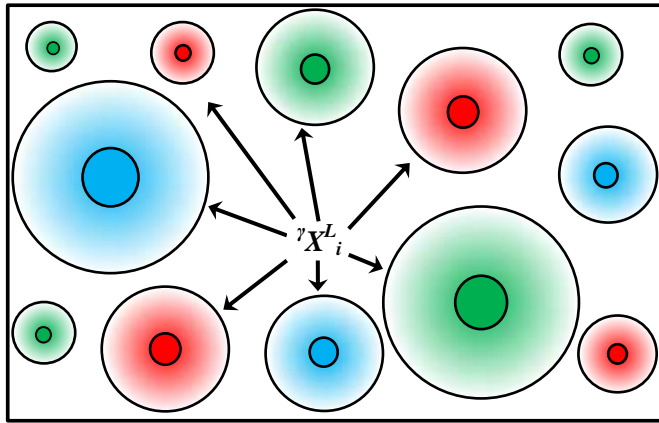


Рисунок 3.1 – Геометрическая схема модели эволюции выделений на основе приближения среднего поля для системы, содержащей выделения нескольких фаз.

Как и в работах [56-58], размеры полевых ячеек связаны с размером частиц следующим образом:

$${}^L R_i^f = R_i^f \left(\sum_f F_f \right)^{-1/3} \quad (3.2)$$

где F_f – объёмная доля карбонитридной фазы f .

При расчетах использовалась пошаговая процедура, и на основании объемных долей избыточных фаз и распределений частиц по размерам для времени t эти параметры рассчитывались для времени $(t+\Delta t)$.

Система уравнений диффузии, описывающих потоки вещества в ячейке, связанной с частицей фазы f l -го размерного интервала, для $(N+1)$ -компонентной системы имеет вид:

$$\frac{\partial \gamma_{X_i}^{fl}}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \sum_{j=1}^N \tilde{D}_{ij} \frac{\partial \gamma_{X_j}^{fl}}{\partial r} \right) \quad (3.3)$$

где \tilde{D}_{ij} – парциальные коэффициенты взаимной диффузии в матрице.

При нахождении распределений концентраций элементов в полевых ячейках, как и в работах [57-58], использовалось приближение квазистационарного поля. В этом случае уравнения (3.3) приобретают вид:

$$\sum_{j=1}^N \tilde{D}_{ij} \frac{\partial \gamma_{X_j}^{fl}}{\partial r} = \frac{K_i^{fl}}{r^2}, \quad (3.4)$$

где K_i^{fl} – константа для i -го элемента в ячейке l -го размерного интервала для выделений фазы f .

Концентрации компонентов на межфазных границах должны удовлетворять условиям локального равновесия и баланса масс. Для случая карбонитридных выделений сложного состава $(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x$ условия равновесия между карбидной частицей l -го размерного интервала и матрицей с поправкой на кривизну межфазной границы имеют вид:

$$G_f + \frac{2\sigma_n V_f}{R_l^f} = Y_{M_1}^f \gamma_{M_1}^{fl} + \dots + Y_{M_n}^f \gamma_{M_n}^{fl} + x \left(\frac{Y_C^f \gamma_C^{fl} + Y_N^f \gamma_N^{fl}}{Y_C^f + Y_N^f} \right) \quad (3.5)$$

Здесь M_1 и M_n это карбонитридообразующие элементы: Nb, Ti и/или V; $\gamma_{M_1}^{fl}$, $\gamma_{M_n}^{fl}$, γ_C^{fl} , и γ_N^{fl} – парциальные энергии Гиббса соответствующих элементов в матрице на границе с частицей карбонитридной фазы l -го размерного интервала; σ_n – удельная энергия межфазной границы выделений f -го состава; G_f и V_f – энергия Гиббса и объем одной формульной единицы фазы f ; $Y_{M_1}^f$, $Y_{M_n}^f$, Y_C^f и Y_N^f – мольные доли соответствующих элементов в металлической и неметаллической подрешетках фазы f .

Энергия Гиббса и объем формульной единицы фазы f связаны с соответствующими молярными величинами (G_f^m и V_f^m) следующими соотношениями:

$$G_f^m = \frac{G_f}{1+x} \quad (3.6)$$

$$V_f^m = \frac{V_f}{1+x} \quad (3.7)$$

Термодинамические свойства твердого раствора и нестехиометрических карбидов описывались с помощью подрешеточной модели ХиллERTA-Стаффонссона [12].

Условия баланса масс на межфазной границе для выделений фазы f l -го размерного интервала имеют вид:

$$\left[{}^f X_i \bar{V}_\gamma^a / \bar{V}_f^a - {}^\gamma X_i^{lf} \right] \frac{dR_i^f}{d\tau} - \frac{{}^f K_i^l}{(R_i^f)^2} = 0 \quad (3.8)$$

где \bar{V}_γ^a и \bar{V}_f^a – средние атомные объемы аустенитной матрицы и избыточных фаз; ${}^f X_i$ – концентрация i -го элемента в фазе f ; ${}^\gamma X_i^{lf}$ – концентрация i -го элемента в аустенитной матрице на границе с частицами фазы f l -го размерного класса.

В рассматриваемом случае система уравнений, которым должны удовлетворять распределения концентраций компонентов в полевых ячейках и скорости движения межфазных границ, должна быть дополнена условием сохранения массы, поскольку в диффузионных уравнениях пренебрегается производной по времени. Условие сохранения массы учитывает, что, если средние концентрации элементов в матрице являются функциями времени, то и объемная доля избыточной фазы также является функцией времени. Условие сохранения массы имеет вид (для каждого элемента системы i):

$$\Phi_i = \sum_f \alpha_f {}^f X_i + (1 - \sum_f \alpha_f) {}^\gamma \bar{X}_i - {}^0 X_i = 0 \quad (3.9)$$

где α_f – мольные доли избыточных фаз, ${}^\gamma \bar{X}_i$ – средние концентрации компонентов в аустенитной матрице, ${}^0 X_i$ – концентрации компонентов в сплаве.

Мольная доля выделений фазы f связана с объемной долей этой фазы соотношением:

$$\alpha_f = \frac{F_f / V_f^m}{\sum_f F_f / V_f^m + (1 - \sum_f F_f) / V_\gamma^m} \quad (3.10)$$

Для нахождения распределений концентраций элементов в ячейках используется метод конечных разностей. При этом непрерывные распределения концентраций компонентов заменяются сеточными функциями, определенными в дискретных узлах пространственной сетки. Для полевых ячеек, связанных с частицами всех избыточных фаз всех размерных классов, строятся пространственные сетки, первый узел которых (узел 0) совпадает с межфазной границей, а последний (узел n_f) – с границей ячейки. Количество узлов для пространственных сеток всех размерных интервалов задаётся одинаковым. Концентрация i -го компонента в k_f -ом узле пространственной сетки, построенной в полевой ячейке, связанной с частицей фазы f l -го размерного интервала, обозначается как ${}^\gamma X_i^{lf}(k_f)$. Соответственно, концентрация i -го элемента матрице на границе с частицей фазы f l -го размерного интервала обозначалась как ${}^\gamma X_i^{lf}(0)$, а концентрация этого элемента на границе ячейки – как ${}^\gamma X_i^{lf}(n_f)$. Координаты узлов пространственной сетки обозначены как ${}^f r_l(k_f)$. Схема построения пространственной сетки в

полевой ячейке l -го размерного интервала показана на рисунке 3.2. Координаты узлов пространственной сетки обозначены как $r_i(k)$.

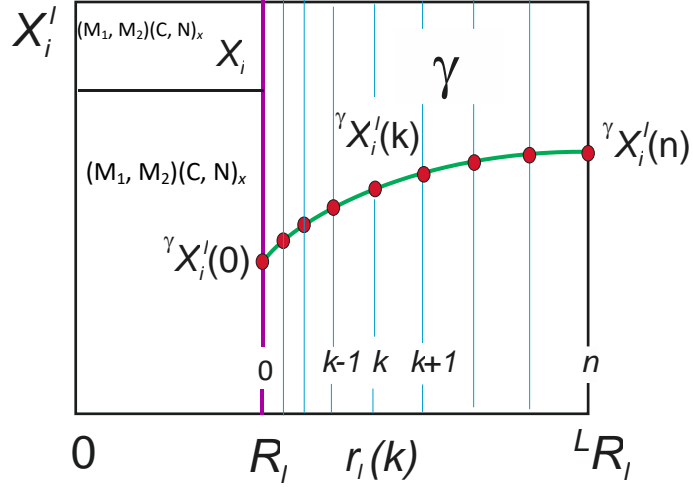


Рисунок 3.2 – Схема построения пространственной сетки в полевой ячейке l -го размерного интервала.

Разностная аппроксимация уравнения (3.4) имеет вид:

$$\sum_{j=1}^N \tilde{D}_{ij}(k_f + 1/2) \frac{\gamma X_j^{fl}(k_f+1) - \gamma X_j^{fl}(k_f)}{r_i^f(k_f+1) - r_i^f(k_f)} = \frac{4K_i^{fl}}{[r_i^f(k_f+1) - r_i^f(k_f)]^2} \quad (3.11)$$

Здесь $\tilde{D}_{ij}(k_f + 1/2)$ – парциальные коэффициенты взаимной диффузии в аустените, соответствующие концентрациям компонентов, средним между их значениями в k -ом и следующим ближайшим к нему узлом пространственной сетки.

При описании взаимной диффузии элементов замещения в аустените использовался упрощенный подход, предложенный в [156], согласно которому взаимная диффузия медленно диффундирующих элементов замещения может быть описана с помощью одного эффективного коэффициента диффузии \hat{D}_M . В этом случае перераспределение элементов замещения в полевых ячейках, связанных с частицами фазы f , описывается уравнением:

$$\hat{D}_M \frac{\gamma X_M^{fl}(k_f+1) - \gamma X_M^{fl}(k_f)}{r_i^f(k_f+1) - r_i^f(k_f)} = \frac{4K_i^{fl}}{[r_i^f(k_f+1) - r_i^f(k_f)]^2} \quad (3.12)$$

Уравнения (3.8) при использовании сеточных функций будут выглядеть следующим образом:

$${}^{(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x} F B_i^l = \left[\frac{{}^{(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x} X_i \bar{V}_\gamma^a}{\bar{V}_{(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x}^a} - X_i^l(0) \right] \cdot \frac{dR_l^f}{d\tau} - \frac{{}^{(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x} K_i^l}{\left({}^{(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x} R_l \right)^2} = 0 \quad (3.13)$$

Средние значения концентраций компонентов в матрице выражаются через распределения концентраций в ячейках, заданных сеточными функциями, следующим образом:

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{f=1}^S \sum_{l=1}^{m_f} {}^f H_l \sum_{k=1}^{n_f} \frac{{}^\gamma X_i^{fl}(k_f) + {}^\gamma X_i^{fl}(k_f - 1)}{2} ({}^f r_l^3(k_f) - {}^f r_l^3(k_f - 1))}{\sum_{f=1}^S \sum_{l=1}^{m_f} {}^f H_l (({}^f R_l^L)^3 - ({}^f R_l)^3)}, \quad (3.14)$$

где m_f - количество размерных интервалов для частиц фазы f , N_f - количество частиц фазы f в единице объёма, S - количество избыточных фаз в сплаве; ${}^f H_l$ - доля частиц данной фазы, попадающих в этот интервал, среди выделений всех составов. Величины ${}^f H_l$ и N_f вычисляются следующим образом:

$${}^f H_l = {}^f h_l N_f / \sum_{f=1}^S N_f \quad (3.15)$$

$$N_f = \sum_{l=1}^{m_f} \frac{F_f h_l^f}{4/3\pi ({}^f R_l)^3} \quad (3.16)$$

Так же, как и в работе [58], предполагается, что зарождение частиц карбонитридных фаз происходит на дислокациях. Однако в отличие от [58], подход был обобщён на случай, когда в аустените могут зарождаться несколько фаз выделения сложного состава. В этом случае скорости зарождения и энергия Гиббса образования зародыша критического размера карбонитридных фаз могут быть рассчитаны по формулам:

$$J^f = \rho D_{rez} X_{eff} / a^3 \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\zeta^3 \sigma_n^3}{3(\Delta G_{chem} + \Delta G_\epsilon)} \quad (3.18)$$

Здесь ρ - плотность дислокаций; a - параметр решётки матрицы; k_B - постоянная Больцмана; D_{rez} и X_{eff} - результирующий коэффициент диффузии и эффективная концентрация элементов, контролирующая процесс зарождения (как правило, это карбонитридообразующие элементы: Nb, Ti и V); σ_n - удельная поверхностная энергия межфазной границы зародыш/матрица. ζ - поправочный множитель к поверхностной энергии межфазной границы, связанный с присутствием дислокаций, который имеет значение между нулем и единицей, ΔG_{chem} и ΔG_ϵ - изменения химической свободной энергии и свободной энергии напряжений при образовании единицы объёма новой фазы. Если в аустените возможно зарождение карбонитридов нескольких составов, то скорости зарождения для этих фаз выделения рассчитываются отдельно.

Результирующий коэффициент диффузии и эффективная концентрация легирующих элементов, которые определяют скорость зарождения, могут быть вычислены по формулам:

$$D_{rez} = \frac{\widehat{D}_V \cdot Y_V^f + \widehat{D}_{Nb} \cdot Y_{Nb}^f + \widehat{D}_{Ti} \cdot Y_{Ti}^f}{Y_V^f + Y_{Nb}^f + Y_{Ti}^f} \quad (3.19)$$

$$X_{eff} = \bar{X}_V^\gamma \cdot Y_V^f + \bar{X}_{Nb}^\gamma \cdot Y_{Nb}^f + \bar{X}_{Ti}^\gamma \cdot Y_{Ti}^f \quad (3.20)$$

где \widehat{D}_M - эффективный коэффициент взаимной диффузии металла M в аустените; Y_M^f - концентрация элемента M в металлической подрешетке фазы f .

Расчет изменения энергии Гиббса при образовании единицы объема новой фазы f для случая карбонитридного выделения сложного состава $(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x$ производился по формуле:

$$\Delta G_{chem}^f = \frac{1}{V_f} \left[{}^0G^f - \sum_n Y_{M_n}^f \bar{G}_{M_n}^\gamma - x \left(\frac{Y_C^f \bar{G}_C^\gamma + Y_N^f \bar{G}_N^\gamma}{Y_C^f + Y_N^f} \right) \right] \quad (3.21)$$

где V_f - объем одной формульной единицы фазы f .

Для оценки удельной поверхностной энергии межфазной границы зародыш/матрица и энергии напряжений был использован подход, разработанный в работах [59,60] и уже апробированный ранее при моделировании эволюции карбидов ванадия в аустените [58]. При реализации этого подхода σ и ΔG_ε , связанные с полукогерентной границей, могут быть описаны с помощью “критического параметра потери когерентности” C^* , который вводится как доля несовпадающих узлов решёток, которые релаксируют с появлением дислокаций на межфазной границе.

При расчетах предполагалось, что δ (несоответствие решёток) компенсируется двумя компонентами – упругой δ_ε и пластической δ_p , связанной с дислокациями на межфазной границе, таким образом:

$$\delta = \delta_\varepsilon + \delta_p \quad (3.22)$$

Здесь

$$\delta = \frac{a_f - a_\gamma}{a_\gamma}, \quad (3.23)$$

где a_f и a_γ – параметры кристаллических решеток карбонитрида и аустенита, соответственно. Параметр кристаллической решетки для карбонитрида сложного состава рассчитывался по закону Вегарда.

Параметр потери когерентности определяется как:

$$C^* = \delta_p / \delta \quad (3.24)$$

Из выражений (3.22) -(3.24) получаем следующее соотношение:

$$\delta_\varepsilon = (1 - C^*) \delta \quad (3.25)$$

Изменение свободной энергии напряжений при образовании единицы объема новой фазы может быть рассчитано по формуле [157]:

$$\Delta G_{\varepsilon}^f = \frac{2}{3} \mu_{\gamma} (\Delta^*)^2 \frac{\alpha}{\alpha + (1-\alpha)K_{\gamma}/K_f} \quad (3.26)$$

Параметр Δ^* зависит от упругой составляющей параметра разупорядочения решеток следующим образом:

$$\Delta^* = \delta_{\varepsilon}^3 + 3\delta_{\varepsilon}^2 + 3\delta_{\varepsilon} \quad (3.27)$$

$$K_{\gamma} = \mu_{\gamma} [2 + 3/(1 - \nu_{\gamma})] \quad (3.28)$$

$$K_f = \mu_f [2 + 3/(1 - \nu_f)] \quad (3.29)$$

$$\alpha = (1 + \nu_f)/3(1 - \nu_f) \quad (3.30)$$

Здесь μ_{γ} и ν_{γ} - модуль сдвига, и коэффициент Пуассона аустенита. Для карбонитридов сложного состава модули сдвига μ_f и коэффициенты Пуассона ν_f рассчитывались по закону Вегарда.

Подобно тому, как это делалось в работе [58], свободная энергия полуккогерентной границы зародыш/матрица рассматривалась состоящей из двух частей и выражалась как

$$\sigma_n = \sigma_{nc}(1 - 2C^*\delta) + \sigma_{ns}, \quad (3.31)$$

где σ_{nc} соответствует энергии полностью когерентной межфазной границы, а σ_{ns} связан с энергией массива граничных дислокаций.

Метод расчета составляющих свободной энергии границы зародыш/матрица σ_{nc} и σ_{ns} , предложенный в работах [59-60], был обобщен для расчета этих величин для случая, когда карбонитридная фаза f имеет сложный состав $(M_1, \dots, M_n)(C, N)_x$. В этом случае эти параметры рассчитываются как:

$$\sigma_{nc} = [N_s Z_s (\sum_{M_n} (\bar{X}_{M_n}^{\gamma} - \bar{X}_{M_n}^f Y_{M_n}^f))^2 \Delta H_f] / (N_A Z_c) \quad (3.32)$$

$$\sigma_{ns} = (\mu^* a^* / 2\pi^2) \left[1 + \Psi - (1 + \Psi^2)^{1/2} \right], \quad (3.33)$$

где

$$\Psi = 2\pi a^* / [\lambda(1 - \nu^*)] \quad (3.34)$$

$$\lambda = a^* / \delta_p = a^* / C^* \delta \quad (3.35)$$

Здесь N_s - число атомов на единицу площади границы, Z_s - число связей через межфазную границу, приходящихся на атом, N_A - число Авогадро, Z_c - координационное число, a^* - параметр решётки межфазной границы, определяемый как $a^* = 2a_{\gamma}a_f/(a_{\gamma} + a_f)$, μ^* - межфазный модуль сдвига, ν^* - межфазный коэффициент Пуассона, ΔH_f - энтальпия растворения комплексного карбонитрида в аустените.

Как указано в работе [158], значения μ^* и ν^* могут быть рассчитаны из модулей сдвига и коэффициентов Пуассона карбонитридных фаз и аустенита:

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{\mu^{\gamma}} + \frac{1}{\mu^f} \quad (3.36)$$

$$\frac{1}{\nu^*} = \frac{1}{\nu^{\gamma}} + \frac{1}{\nu^f} \quad (3.37)$$

Из представленных выше формул видно, что оба значения ΔG_{ε} и σ_n зависят от параметра C^* . Для нахождения параметра потери когерентности C^* было использовано выражение, полученное в работах [59-60]:

$$(\sigma_n / \sigma_0)^{1.5} = 1 + \Delta G_{\varepsilon} / \Delta G_{chem}, \quad (3.38)$$

где σ_0 – энергия некогерентной межфазной границы выделение/матрица. Подставляя в формулу (3.38) выражения (3.26)-(3.37) получится уравнение с одним неизвестным параметром C^* .

Решая численно полученное уравнение и найдя C^* , можно определить значения ΔG_{ε} и σ_n .

3.1 Схема расчетов

Методика численных расчетов была во многом аналогична использовавшейся в работе [58]. Основное отличие состояло в том, что в данном случае рассматривался случай эволюции выделений нескольких избыточных фаз сложного состава с учетом образования новых зародышевых центров.

Порядок расчетов был следующим:

- (I) Расчет размеров полевых ячеек, связанных с частицами всех избыточных фаз и разных размерных интервалов.
- (II) Построение пространственных сеток в полевых ячейках для всех фаз и всех размерных интервалов.
- (III) Расчет концентраций элементов на границах ячеек, соответствующих условию сохранения массы (3.9).
- (IV) Расчет распределений концентраций компонентов в ячейках и скоростей движения межфазных границ для частиц всех избыточных фаз всех размерных интервалов.
- (V) Расчет распределений частиц по размерам и объемным долям для всех избыточных фаз на новом временном шаге без учета образования новых зародышевых центров.
- (VI) Расчет скоростей зарождения выделений для всех избыточных фаз.
- (VII) Расчет распределений частиц по размерам и объемным долям для всех избыточных фаз на новом временном шаге с учетом процессов зарождения.

Найденные значения объемных долей избыточных фаз и распределений их частиц по размерам использовались как исходные для расчетов на новом временном шаге и т.д. Эта процедура повторялась, пока не достигалось необходимое время.

Рассмотрим отдельные этапы расчета.

Радиусы полевых ячеек для каждого размерного интервала вычисляются с помощью выражения (3.2). Для полевых ячеек всех фаз и всех размерных классов строятся пространственные сетки, первый узел которых (узел 0) совпадает с межфазной границей, а последний (узел n_f) – с границей ячейки (см. рисунок 3.2). При этом учитывается то обстоятельство, что конечно-разностная аппроксимация дифференциальных уравнений тем менее точна, чем сильнее изменяются градиенты концентрации элементов. Изменение градиентов концентраций диффундирующих элементов наиболее сильно вблизи межфазных границ. По этой причине используются неравномерные пространственные сетки, более плотные в этой области. Введение неравномерной пространственной сетки особенно важно в случае сильного различия диффузионной подвижности компонентов.

Поскольку для расчета распределений частиц по размерам и объемных долей для всех избыточных фаз на новом временном слое без учета образования новых зародышевых центров необходимо знать распределения концентраций в ячейках и скоростей движения межфазных границ, эти параметры определяются, исходя из требования, чтобы значения средних концентраций компонентов в матрице удовлетворяли условию сохранения массы (3.9). Достигается это следующим образом:

- Задаются начальные приближения, а затем методом Ньютона для систем нелинейных уравнений подбираются концентрации элементов на границах ячеек ${}^{\gamma}X_i^L$, удовлетворяющие условиям сохранения массы (3.9).
- На каждом итерационном шаге решения уравнений (3.9) (для текущих значений ${}^{\gamma}X_i^L$) подбираются такие константы K_i^{fl} (из уравнений (3.5)) и скорости движения межфазных границ d^fR_l/dt , которые удовлетворяют термодинамическим и балансовым уравнениям (3.13). Это делается перед определением средних концентраций элементов в матрице \bar{X}_i по распределению. Константы K_i^{fl} и скорости движения межфазных границ d^fR_l/dt , после задания начальных приближений определяются методом Ньютона для систем нелинейных уравнений с численным дифференцированием функций FT^{fl} и FB^{fl} по переменным K_i^{fl} и fR_l .
- При каждом определении значения функций FT^{fl} и FB^{fl} в данной ячейке для текущего значения констант K_i^{fl} определяется распределение диффундирующих элементов в матрице.

Это делается путём решения уравнений (3.6) методом Ньютона для систем нелинейных уравнений для каждого k -го узла в зависимости от найденных концентраций элементов на $(k+1)$ -ом. Значения концентраций на n_f -ом узле (т.е., на границе ячейки – ${}^{\gamma}X_i^L$) одинаковы для всех выделений и заданы на самом верхнем уровне иерархии решения уравнений (текущей итерацией для ${}^{\gamma}X_i^L$ при поиске корней системы (3.9)).

Таким образом, при моделировании происходит вложенное друг в друга на трёх уровнях решение уравнений (3.9), (3.13) и (3.7). В качестве начальных значений для ${}^{\gamma}X_i^f(k)$ при нахождении распределений концентраций элементов в ячейках задаются концентрации на узле ${}^{\gamma}X_i^f(k+1)$. В качестве стартовых точек для решения балансовых и термодинамических уравнений задаются константы K_i^f и скорости движения межфазных границ $d^f R_l / dt$, полученные на предыдущем итерационном шаге решения уравнений (3.9). И наконец, начальные значения ${}^{\gamma}X_i^L$ для решения уравнений (3.9) берутся из предыдущего временного шага. Итерационная процедура решения уравнений (на каждом из уровней иерархии) прекращает свою работу, когда максимальная разница (по модулю) между значением какой-то из переменных на предыдущем и данном итерационном шаге становится меньше некоторой заданной величины.

После нахождения скоростей движения межфазных границ вычисляется радиусы ${}^f R_l'$ и объёмная доля F_f' выделений на новом временном слое:

$${}^f R_l' = {}^f R_l + \frac{d^f R_l}{d\tau} \Delta t \quad (3.39)$$

$$F_f' = \frac{\sum_{l=1}^{m_f} {}^f H_l ({}^f R_l')^3}{\sum_{f=1}^{N_f} \sum_{l=1}^{m_f} {}^f H_l ({}^f R_l')^3} \quad (3.40)$$

Для расчета распределения частиц по размерам на новом временном слое используется специальная процедура, основанная на анализе количества частиц, которые уходят из исходного интервала размеров и попадают в него из других интервалов в результате роста или растворения. Эта процедура описана в работах [56-58]. Ее применение, по сути дела, аналогично использованию уравнения непрерывности в разностной форме.

После того, как расчет распределений частиц по размерам и объемных долей для избыточных фаз, не учитывающий зарождения, проведен, на основании среднего состава матрицы, рассчитывалась средняя скорость зарождения (J^f) и критический радиус зародыша (R_{crit}^f) для фазы выделения f , который вычислялся по формуле:

$$R_{crit}^f = \frac{-\sigma_n}{\Delta G_\varepsilon^f + \Delta G_{chem}^f} \quad (3.41)$$

Далее, зная скорость зарождения карбонитридной фазы, можно определить количество зародышевых центров, образующихся в единице объема за время Δt .

$$N_n^f = J^f \cdot \Delta t \quad (3.42)$$

Увеличение объемной доли фазы выделения, обусловленное образованием новых зародышевых центров рассчитывалось по формуле:

$$\Delta F^f = \frac{4\pi}{3} R_{crit}^f{}^3 \cdot N_n^f \quad (3.43)$$

Согласно предлагаемой модели из-за зарождения увеличивается доля частиц в размерном интервале, в который попадают частицы критического размера. Это увеличение рассчитывалось по формуле:

$$\Delta n_{crit}^f = \frac{N_n^f}{N_p^f}, \quad (3.44)$$

где Δn_{crit}^f – изменение доли частиц в размерном интервале, в который попадают частицы критического размера; N_p^f – общее количество частиц в единице объема до образования новых зародышевых центров, которое рассчитывалось как

$$N_p^f = \frac{3F^f}{4\pi\bar{R}^f{}^3}, \quad (3.45)$$

где \bar{R}^f – средний радиус частиц фазы выделения f .

После введения этой поправки распределение частиц по размерам нормировалось.

На основе этого алгоритма, представленного выше, была создана программа EvoPCE [155], для моделирования поведения ансамбля карбонитридных выделений нескольких составов при изотермической выдержке.

3.2 Выбор параметров расчета

В алгоритме, который предложен выше, для расчета парциальных энергий Гиббса компонентов по формулам (3.7) и (3.21) было использовано термодинамическое описание системы на основе CALPHAD-метода, предложенное в работе [26].

В литературе [52, 58, 159] приводятся оценки энергии межфазной границы (σ_n) между карбонитридами и аустенитом в диапазоне от 0.23 до 0.8 Дж/м² для различных карбонитридов. Для расчётов было выбрано некоторое усреднённое значение 0.5 Дж/м² для карбонитридных выделений всех составов.

При расчётах пренебрегалось влиянием потоков других элементов на диффузионные потоки элементов замещения в аустените. Для коэффициентов взаимной диффузии титана и ванадия были использованы выражения для эффективных коэффициентов взаимной диффузии

\widehat{D}_V^γ и \widehat{D}_{Ti}^γ в аустените [161]. Для ниобия был использован коэффициент примесной диффузии в аустените, D_{Nb}^γ [160,]:

$$\widehat{D}_{Nb}^\gamma \approx D_{Nb}^\gamma = 0.83 \cdot 10^{-4} \exp(-266500/(R_g T)), \quad m^2/c \quad (3.46)$$

$$\widehat{D}_V^\gamma = 0.62 \cdot 10^{-4} \exp(-273500/(R_g T)), \quad m^2/c \quad (3.47)$$

$$\widehat{D}_{Ti}^\gamma = 3.87 \cdot \exp(-285470/(R_g T)), \quad m^2/c \quad (3.48)$$

Значения парциальных коэффициентов взаимной диффузии углерода и азота в аустените рассчитывались по формулам:

$$\widetilde{D}_{CC}^\gamma = D_C^* (1 + \varepsilon_C^C X_C) \quad (3.49)$$

$$\widetilde{D}_{CN}^\gamma = D_N^* (1 + \varepsilon_N^N X_N) \quad (3.50)$$

$$\widetilde{D}_{CM}^\gamma = D_C^* \varepsilon_C^M X_C \quad (3.51)$$

$$\widetilde{D}_{NM}^\gamma = D_N^* \varepsilon_N^M X_N \quad (3.52)$$

$$\widetilde{D}_{CN}^\gamma = D_C^* \varepsilon_C^N X_C \quad (3.53)$$

$$\widetilde{D}_{NC}^\gamma = D_N^* \varepsilon_N^C X_N, \quad (3.54)$$

где ε_i^j - параметры взаимодействия элементов в аустените.

Для коэффициента изотопной диффузии углерода в аустените использовалась следующая зависимость от состава и температуры [162]:

$$D_C^* = 4.53 \cdot 10^{-7} [1 + Y_C \cdot Y_{Va} 8339.9/T] \cdot \exp \left[- \left(\frac{1}{T} - 2.221 \cdot 10^{-4} \right) \cdot (17767 - 26436 \cdot Y_C) \right], \quad m^2/c \quad (3.55)$$

Выражение для температурной зависимости D_N^* в диапазоне 1173-1573 К было взято из работы [163]:

$$\widetilde{D}_{NbNb} = D_{Nb}^\gamma = 0.83 \cdot 10^{-4} \exp(-266500/(R_g \cdot T)), \quad m^2/c \quad (3.56)$$

Плотность дислокаций в аустените оценивали по формуле [59]:

$$\rho = 1.68 \cdot 10^8 \cdot \exp \left(\frac{5020}{RT} \right), \quad m^{-2} \quad (3.57)$$

3.3 Результаты расчетов

Традиционно при оценке новой теоретической модели производится сравнение результатов расчётов, выполненных на основе предложенной модели, с экспериментом. Однако совокупность параметров, которые учитывает представленная выше модель, делает весьма

проблематичным проведение соответствующего эксперимента. Чтобы максимально полно оценить степень согласия данной модели и реальности, в эксперименте необходимо тщательно контролировать состав сплава, и объёмную долю, распределение по размерам и состав всех выделений вторых фаз перед началом термической обработки и во время её. Это весьма трудоемкая задача и по этой же причине в научной литературе можно найти незначительное число экспериментальных работ, близкие к необходимой области исследований. Тем не менее, во-первых, предложенная модель является развитием подходов, разработанных в [57-58], которые, как было показано, вполне удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов, и, во-вторых, данная модель была протестирована косвенно при прогнозировании размера аустенитного зерна – глава 4, а также в рамках более общего алгоритма для моделирования структурных и фазовых превращений в процессе деформации – результаты представлены в главе 5.

Поскольку главной особенностью представленного метода является возможность моделирования одновременной эволюции выделений сложного состава нескольких фаз, то возникает вопрос: “Влияет ли эволюция одного ансамбля частиц на эволюцию другого, или же можно обойтись рассмотрением эволюции отдельных ансамблей частиц?” Для ответа на этот вопрос, демонстрации возможностей нового алгоритма, был проведен ряд расчетов, результаты которых представлены ниже.

3.3.1 Моделирование эволюции нескольких карбонитридных фаз без учета зарождения

Моделирование эволюции карбонитридных выделений нескольких составов на различных стадиях во время изотермической выдержки было выполнено на примере низколегированной стали, с ниобием и ванадием. Для примера был взят некий “модельный” состав стали: 0.1 мас. % C, 0.03 мас. % N, 0.1 мас. % Nb и 0.1 мас. % V. Термодинамические расчёты на основе описания, предложенного в [23], показывают, что в стали данного состава в равновесии с аустенитом возможно сосуществование двух ГЦК карбонитридов, один из которых ближе по составу к Nb(C,N), а второй – к VN.

Чтобы исследовать степень взаимного влияния эволюции этих двух ансамблей частиц, было выполнено моделирование растворения карбонитридных выделений при изотермическом отжиге для разных исходных распределений частиц по размерам при температурах 1100 и 1200 °C. В качестве исходного состояния для “ниобиевого” карбонитрида были взяты его равновесные составы для температур 1100 и 1200 °C – $(\text{Nb}_{0.879} \text{V}_{0.121})(\text{C}_{0.235} \text{N}_{0.765})_{0.99}$ и $(\text{Nb}_{0.956} \text{V}_{0.044})(\text{C}_{0.29} \text{N}_{0.71})_{0.98}$ соответственно, а доля соответствующая его практически полному связыванию. Для 1100 °C она составила ~ 0.13 мол. % (≈ 0.122 об. %), а для 1200 °C ~ 0.11 мол.

% (≈ 0.105 об. %). Предполагалось, что состав образовавшегося при 1100 и 1200 °С “ниобиевого” карбонитрида не меняется, а при охлаждении до более низких температур из твёрдого раствора выделяется вторая карбонитридная фаза.

«Ванадиевый» карбонитрид в равновесных условиях появляется ниже 1060 °С. Однако здесь моделировались не равновесные условия, а реальная термообработка (насколько это позволяет предложенная модель). Состав ванадиевого карбонитрида предполагался равным равновесному составу для этой температуры в предположении, что ниобий практически полностью связан в карбонитрид, состав которого соответствует равновесному для температур 1100 °С и 1200 °С (температур, для которых проводились кинетические расчеты). Поскольку состав карбонитрида ниобия будет несколько отличаться в зависимости от температуры и, соответственно, будет реализована разная степень связывания углерода и азота в эту фазу, то и состав «ванадиевого» карбонитрида тоже будет различным. Для расчётов при 1100 °С и 1200 °С состав «ванадиевого» карбонитрида получился соответственно: $V(C_{0.035} N_{0.965})_{0.98}$ и $V(C_{0.031} N_{0.969})_{0.98}$. При расчетах для обеих температур исходное количество этой фазы предполагалось равным максимальной степени связывания, которая возможна в рамках настоящей модели: 0.12 мол. % (≈ 0.095 об. %). В дальнейшем для удобства ниобиевый карбонитрид обозначается как Nb(C,N), а ванадиевый как VN.

Как для VN, так и для Nb(C,N) задавались три различные исходные распределения по размерам: узкое, широкое и бимодальное. Первое и второе были заданы нормальным типом распределения со средним радиусом частиц $R_{med} = 30$ нм. Для узкого, ширина W была задана равной 3 нм, для широкого – 15 нм. Бимодальное распределение задавалось суммой двух нормальных распределений, имеющих ширину 15 нм, с центрами при 27 и 158 нм, соответственно. Доля частиц, отвечающих первой моде, составляла 0.99, второй – 0.01. Средний размер частиц для всех трех распределений был одинаков и составлял 30 нм. Исходные распределения частиц по размерам показаны на рисунке 3.3.

Результаты моделирования представлены на Рисунках 3.4 – 3.5, где показано изменение объемной доли и средних радиусов частиц обоих составов в зависимости от времени выдержки, которое было ограничено 10 ч. На каждом графике показаны зависимости только для одного исходного распределения частиц Nb(C,N) по размерам, и для трёх разных распределений VN.

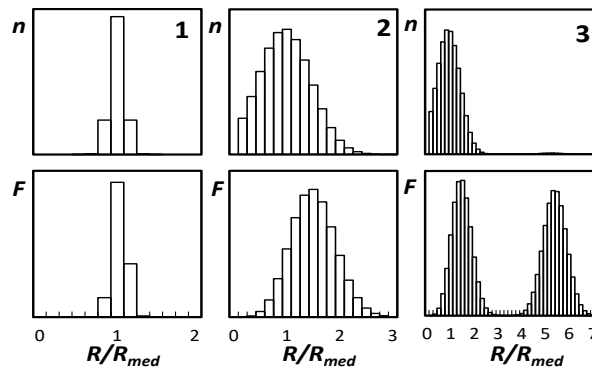


Рисунок 3.3 – Исходные распределения частиц по размерам. Цифрами обозначены распределения: 1 – узкое, 2 – широкое, 3 – бимодальное.

В качестве исходных долей выделений заданы такие, которые соответствуют максимально полному связыванию карбонитридообразующих элементов. Поэтому происходит растворение как частиц VN, так и Nb(C,N). Согласно термодинамическим расчётам, полное растворение первых происходит при ~ 1060 °C, а вторых – при ~ 1320 °C (надо, однако, заметить, что термодинамические расчёты предусматривали изменение состава карбонитридных фаз). Более высокой растворимостью в аустените нитрида ванадия по сравнению с карбонитридом ниобия объясняется более интенсивный характер эволюции частиц VN по сравнению с Nb(C,N). Как показывают результаты моделирования, во всём исследованном температурном интервале частицы VN успевают полностью раствориться менее чем за 5 часов при 1100 и менее чем за 10 минут при 1200 °C. Равновесная же доля выделений Nb(C,N) для 1100 и 1200 °C лишь немногим меньше исходной, поэтому сначала происходит их частичное растворение, а затем следует стадия коагуляции.

Из приведённых на рисунках 3.4 – 3.5 графиков видно, что наиболее быстро протекает эволюция частиц с исходным узким распределением по размерам, а наиболее медленно – с бимодальным. Особенно хорошо это заметно на примере относительно быстро растворяющихся частиц VN, но и для выделений Nb(C,N) справедливо то же самое. Это вполне закономерно, так как чем большая доля мелких частиц в ансамбле, тем больше вклад межфазной энергии и, соответственно, тем больше термодинамическая движущая сила процесса растворения. Повышенная растворимость мелких частиц обуславливает две интересные особенности эволюции выделений, которые можно наблюдать на приведённых здесь графиках. Первая особенность – увеличение (на некоторой стадии) среднего радиуса выделений VN с исходным бимодальным распределением по размерам, при том, что идёт растворение частиц. Вторая – уменьшение доли частиц Nb(C,N) меньше равновесной перед наступлением стадии коагуляции. Причиной первой особенности является наличие мелкодисперсной моды в ансамбле частиц с бимодальным распределением по размерам. Объёмная доля, приходящаяся на мелкие частицы,

относительно мала, в то время как число этих частиц велико. Из-за этого средний радиус выделений определяется, в основном, мелкими частицами. Однако эти мелкие частицы растворяются гораздо быстрее тех, что соответствуют моде с большим радиусом, что приводит к увеличению среднего размера всех частиц. Вторая упомянутая особенность наиболее хорошо видна для исходно узкого распределения по размерам $Nb(C,N)$. Это связано с тем, что расчёты проводились для относительно мелкодисперсных выделений (с радиусом 30 нм). Для таких частиц вклад межфазной энергии в термодинамическое равновесие играет заметную роль, особенно для случая узкого распределения по размерам, когда мелких выделений особенно много. По мере того, как распределение по размерам “расползается”, и средний радиус начинает расти, вклад межфазной энергии уменьшается, что приводит к увеличению объёмной доли выделений.

Оценивая по приведённым здесь результатам степень влияния характера распределения одного ансамбля частиц на эволюцию другого, можно заключить, что она существенно отличается. Если исходное распределение частиц $Nb(C,N)$ по размерам практически не оказывает влияния на ход эволюции выделений VN , то кинетика растворения $Nb(C,N)$, наоборот, заметно зависит от вида начального распределения выделений VN по размерам.

Кинетика растворения выделений VN с исходным узким и широким распределением по размерам отличается друг от друга в гораздо меньшей степени, чем от бимодального, соответственно, в разной степени это сказывается и на кинетике растворения $Nb(C,N)$. Приведённые на рисунках 3.4 – 3.5 зависимости изменения объёмной доли выделений $Nb(C,N)$ со временем практически не различимы для узкого и широкого исходного распределений по размерам VN , но заметно отличаются для бимодального распределения по размерам VN . По сравнению с первыми двумя, в этом случае скорость растворения частиц $Nb(C,N)$ несколько выше, и их объёмная доля на некотором этапе более заметно опускается ниже равновесной. По-видимому, это объясняется тем, что из-за более медленной скорости растворения VN (следует напомнить, что при моделировании в состав этих частиц входил не только C , но и N) концентрация легирующих элементов в матрице остаётся на более низком уровне больший период времени, что облегчает растворение выделений $Nb(C,N)$.

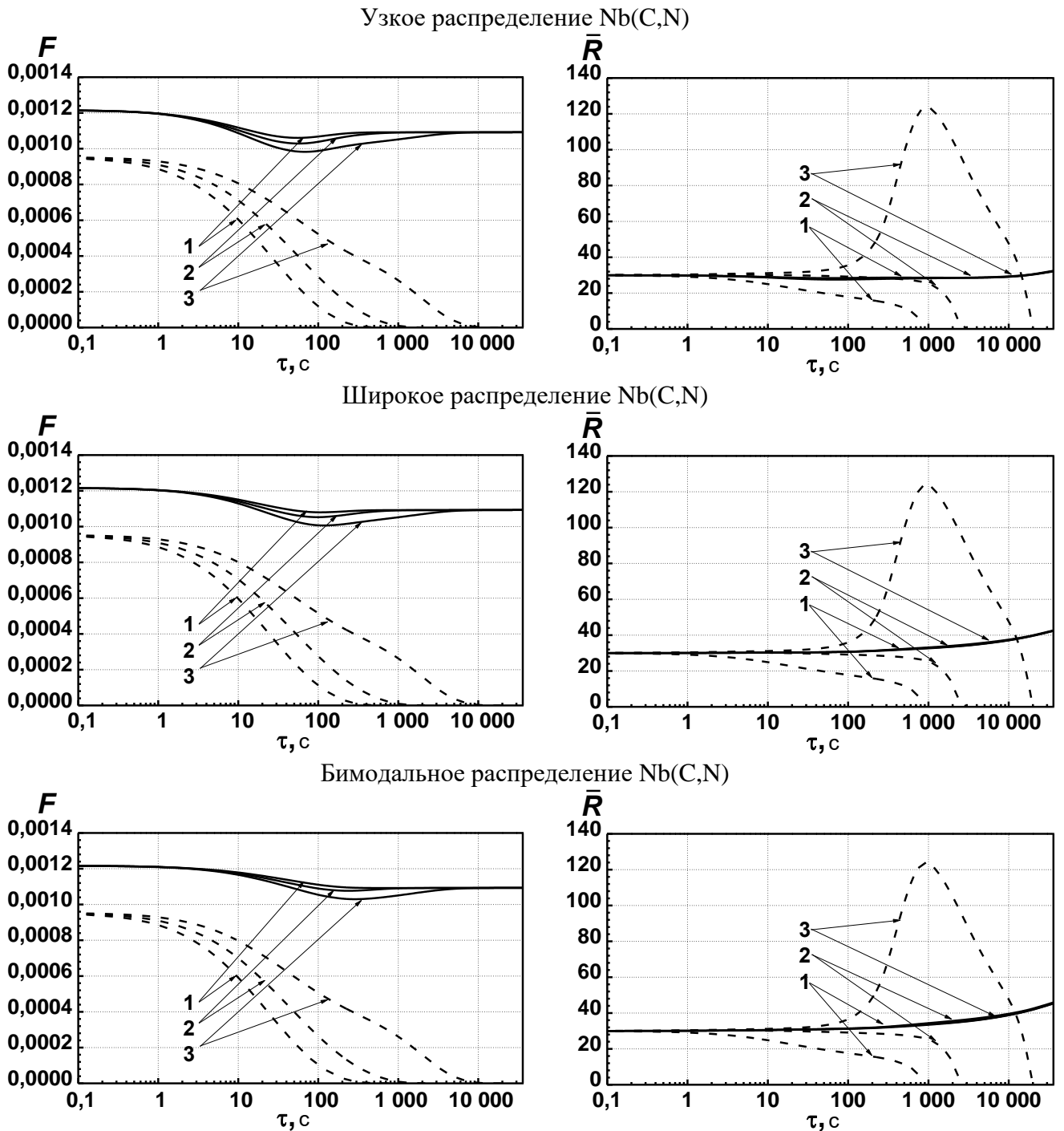
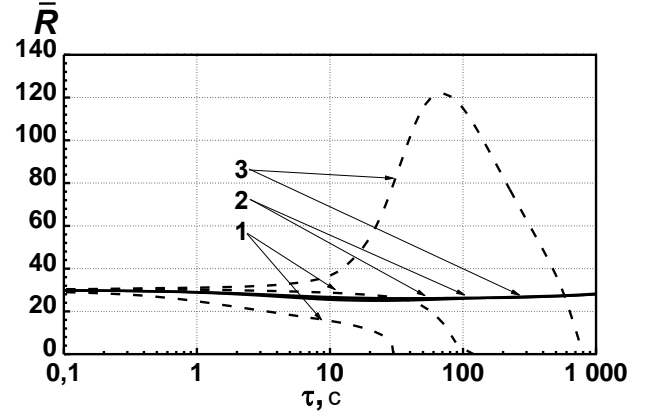
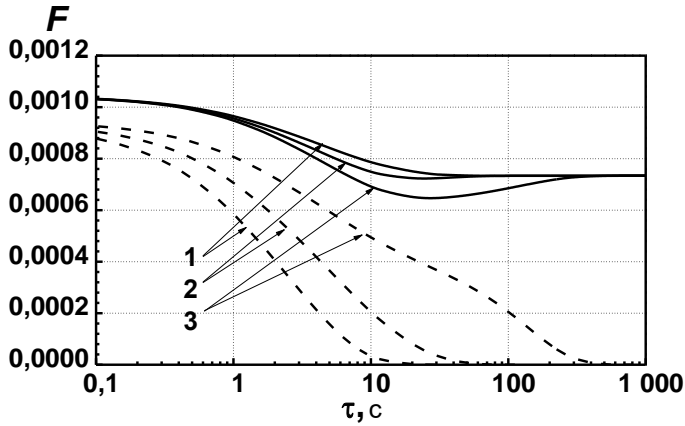
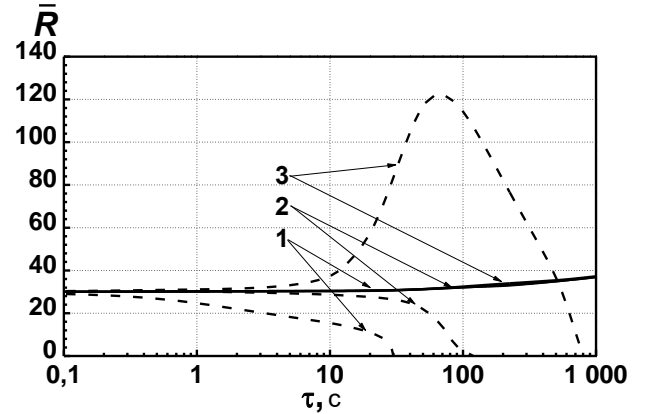
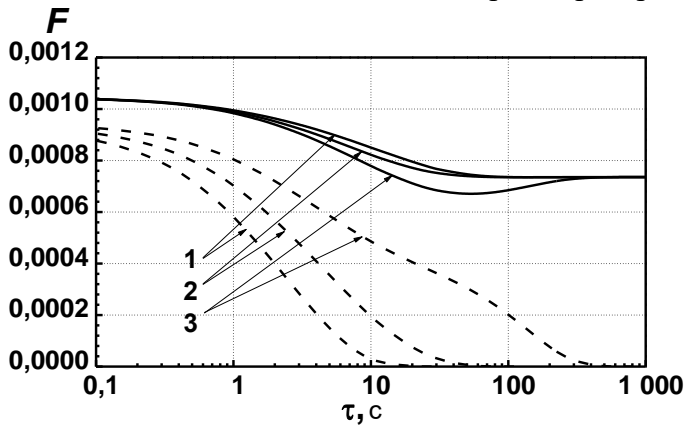


Рисунок 3.4 – Изменение объёмной доли и среднего радиуса выделений $(\text{Nb}_{0.879} \text{V}_{0.121})(\text{C}_{0.235} \text{N}_{0.765})_{0.99}$, (сплошная линия) и $(\text{V})(\text{C}_{0.035} \text{N}_{0.965})_{0.98}$, (пунктирная линия), в стали с 0.1 мас. % С, 0.03 мас. % N, 0.1 мас. % Nb и 0.1 мас. % V при $T = 1100^\circ\text{C}$ для различных исходных распределений частиц по размерам. Цифрами обозначены исходные распределения частиц $(\text{V})(\text{C}_{0.035} \text{N}_{0.965})_{0.98}$ по размерам: 1 – узкое; 2 – широкое; 3 – бимодальное.

Узкое распределение Nb(C,N)



Широкое распределение Nb(C,N)



Бимодальное распределение Nb(C,N)

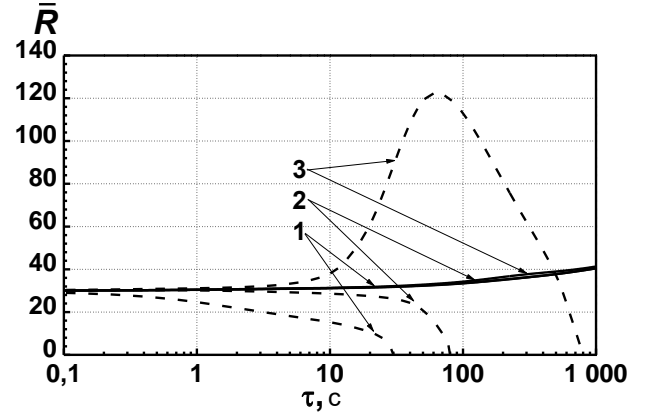
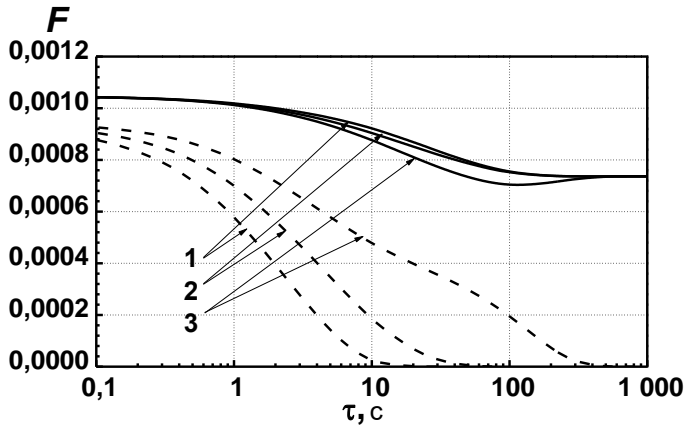


Рисунок 3.5 – Изменение объёмной доли и среднего радиуса выделений $(\text{Nb}_{0.956} \text{V}_{0.044})(\text{C}_{0.29} \text{N}_{0.71})_{0.98}$, (сплошная линия) и $(\text{V})(\text{C}_{0.031} \text{N}_{0.969})_{0.98}$, (пунктирная линия), в стали с 0.1 мас. % С, 0.03 мас. % N, 0.1 мас. % Nb и 0.1 мас. % V при $T = 1200^\circ\text{C}$ для различных исходных распределений частиц по размерам.

Цифрами обозначены исходные распределения частиц $(\text{V})(\text{C}_{0.031} \text{N}_{0.969})_{0.98}$ по размерам: 1 – узкое; 2 – широкое; 3 – бимодальное.

3.3.2 Моделирование эволюции нескольких карбонитридных фаз с учетом зарождения

Учет образования новых зародышевых центров для комплексных карбонитридных выделений был продемонстрирован на примере стали следующего состава: 0.1%С, 0.008%N, 0.02%Nb и 0.015%Ti. Расчеты были проведены для температурного интервала 900-1000°C.

Согласно данным программы GenieY [104], в данном температурном диапазоне в равновесии с аустенитом находятся два карбонитрида составов $Nb(C_{0.77}N_{0.23})_{0.97}$ и $(Ti_{0.85}Nb_{0.15})(C_{0.01}N_{0.99})$. Для удобства их можно обозначить как Nb(C,N) и (Ti,Nb)N. При моделировании предполагалось, что в исходном состоянии избыточные фазы отсутствуют, и при дальнейшей изотермической выдержке происходит их зарождение, рост и коагуляция. На рисунке 3.6 приведены зависимости объемной доли и среднего радиуса выделений от времени для температур 900, 950 и 1000 °С для случая полного отсутствия избыточных фаз в исходном состоянии. По результатам расчётов видно, что Объемная доля Nb(C,N) увеличивается с температурой достаточно медленно, по сравнению с (Ti,Nb)N. Для достижения объемной доли этой фазы, близкой к равновесной, при температуре 900 °С требуется порядка 40 тысяч секунд. При дальнейшем отжиге объемная доля этих выделений уже не меняется и наступает стадия коагуляции, в процессе которой радиусы частиц увеличиваются значительно медленнее, чем на стадии роста. С ростом температуры уменьшается как время достижения равновесного значения объемной доли, так и сама равновесная объемная доля Nb(C,N).

Равновесная объемная доля второй карбонитридной фазы – (Ti,Nb)N – в температурном интервале 900-1000°С практически не зависит от температуры выдержки. Но время достижения равновесной объемной доли этой фазой и, соответственно, время наступления стадии коагуляции, естественно, уменьшается с повышением температуры. При самой высокой температуре расчетов для (Ti,Nb)N она начинается после 300 секунд.

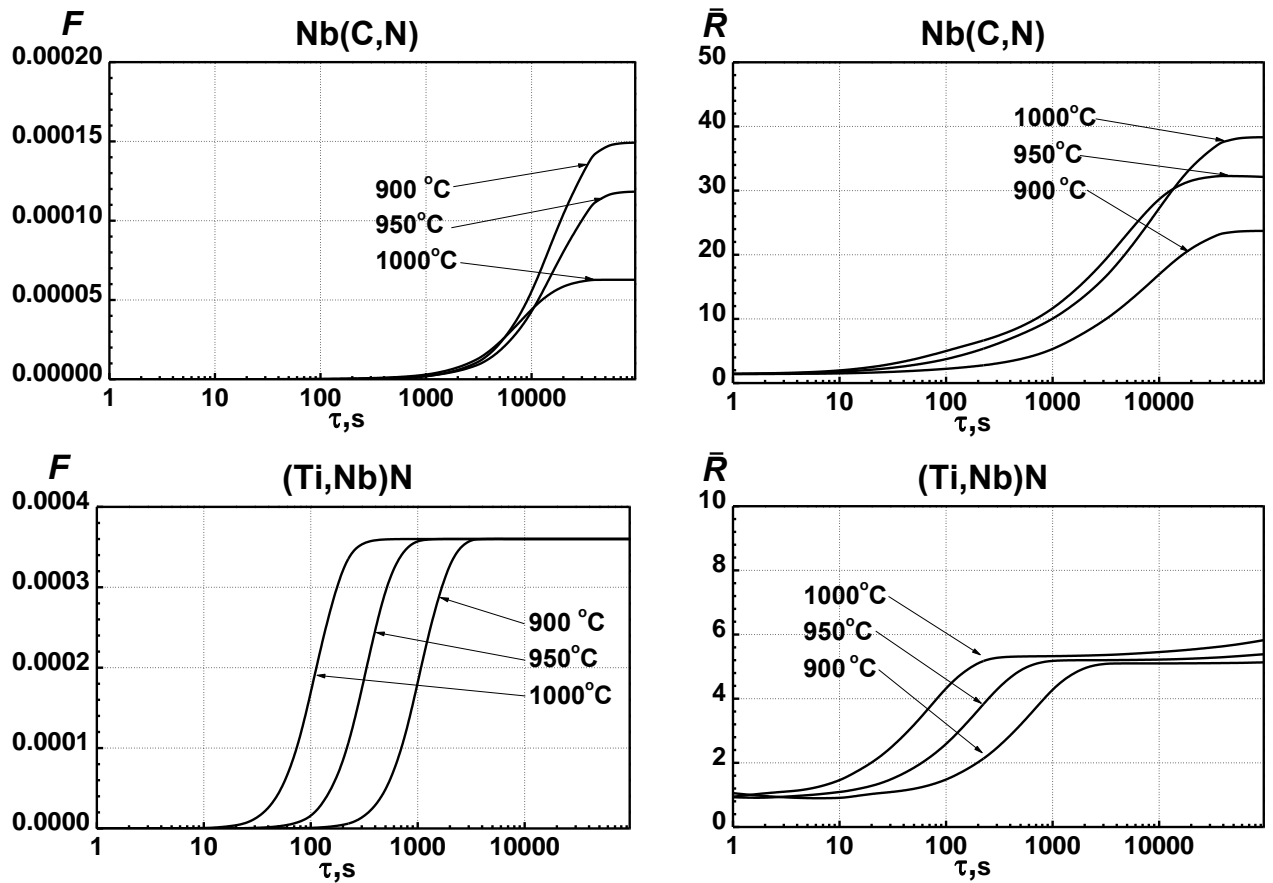


Рисунок 3.6 – Изменение объёмной доли и среднего радиуса частиц в процессе изотермической выдержки при различных температурах для стали с составом 0.1%С, 0.008%N, 0.02%Nb и 0.015%Ti.

Поскольку одна из главных особенностей представленного метода – возможность моделирования одновременной эволюции выделений нескольких составов, возникает вопрос, насколько необходимо учитывать при моделировании взаимное влияние эволюции выделений различных фаз, или можно обойтись рассмотрением эволюции отдельных ансамблей частиц. Чтобы ответить на этот вопрос был выполнен модельный расчет роста выделений TiC и NbC по отдельности и вместе. Состав стали был следующим: 0.03%С, 0.05%Nb и 0.05%Ti. Содержание углерода в твердом растворе было выбрано таким образом, что его связывание в один из карбидов будет оказывать большее влияние на другой. В качестве исходного состояния было задано полное отсутствие избыточных фаз. Расчеты были проведены для температуры 900 С. Результаты моделирования приведены на рисунке 3.7, где показаны изменение объёмной доли частиц TiC и NbC и их среднего радиуса со временем. Совместная эволюция выделений показана сплошной линией, а независимая – пунктирной.

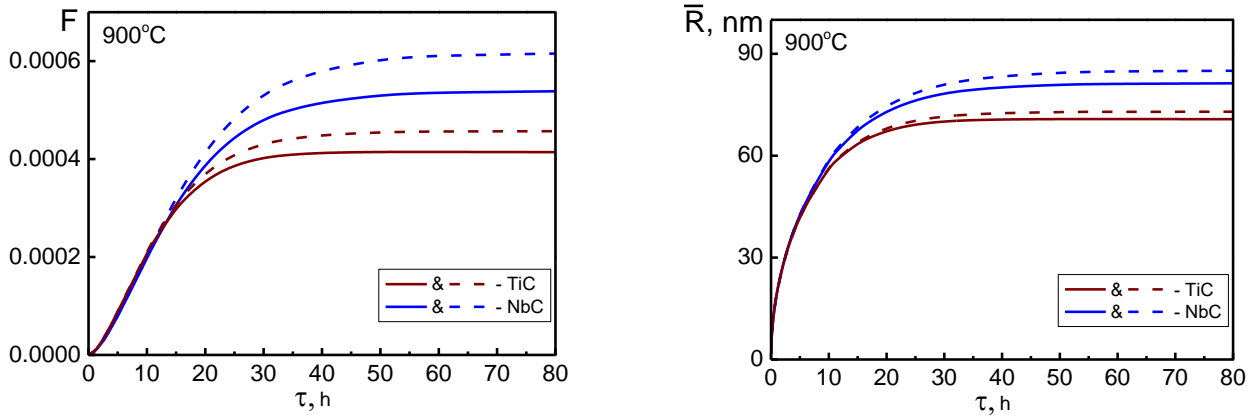


Рисунок 3.7 – Изменение объёмной доли и среднего радиуса выделений NbC и TiC при изотермической выдержке, в стали с 0.03%С, 0,05%Nb и 0.05%Ti. Сплошная линия – расчет с учетом взаимного влияния NbC и TiC; пунктирная линия – без учета взаимного влияния.

Как видно на рисунке 3.7, на начальном этапе различие двух рассмотренных вариантов эволюции невелико. Однако по мере того, как объёмная доля карбидов приближается к равновесному значению, различие становится всё более заметным: при совместном росте TiC и NbC достигается меньшее значение их объёмных долей и средних радиусов, чем при моделировании роста этих выделений по отдельности. Таким образом, на стадиях зарождения и роста взаимное влияние невелико, а на промежуточной стадии и стадии коагуляции оно становится существенным. Очевидно, это происходит из-за распределения углерода сразу по двум карбидам, вследствие чего снижается равновесная объёмная доля каждого из них. Меньшая равновесная доля выделений означает меньший термодинамический стимул для их роста, что и обуславливает меньший средний радиус выделений на финальных стадиях моделирования совместной эволюции по сравнению с моделированием независимого роста частиц.

Таким образом, в ряде случаев, кинетика эволюции выделений одного состава может оказывать заметное влияние на эволюцию выделений другого состава, поэтому при моделировании эволюцию выделений разных фаз желательно рассматривать совместно.

3.4 Выводы по главе 3

1. Разработана модель для описания эволюции нескольких ансамблей выделений сложного состава в многокомпонентных системах в процессе изотермической выдержки на всех стадиях процесса: зарождения, роста, растворения и коагуляции. При этом учитывается конечность объёмной доли выделений, полидисперсность ансамбля выделений и диффузионное взаимодействие элементов в матрице.
2. На базе разработанной модели создана программа для моделирования эволюции двух и более полидисперсных ансамблей карбонитридных выделений сложного состава в низколегированных сталях.
3. С помощью созданной программы выполнена серия расчетов по моделированию эволюции выделений нескольких составов для сталей легированных Ti, Nb и/или V и проанализированы и результаты.
4. Анализ влияния исходного распределения выделений на кинетику их растворения, выполненный на примере сталей с Nb и V, показал, что исходное распределение выделений одной карбонитридной фазы может оказывать заметное влияние не только на эволюцию выделений этой фазы, но и на кинетику эволюции выделений другой карбонитридной фазы.
5. На примере сталей, легированных Nb и Ti продемонстрированы возможности моделирования эволюции карбонитридных выделений сложного состава с учетом зарождения. Показано, что при определенных условиях эволюция выделений одного состава может оказывать заметное влияние на эволюцию выделений другого состава.

4 Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений

В литературном обзоре приводится ряд выражений, позволяющих оценить размер аустенитного зерна, который может быть достигнут в стали после рекристаллизации, с учётом сдерживающего эффекта выделений вторых фаз. В данной главе анализируются возможности прогнозирования размера аустенитных зёрен, используя информацию о состоянии ансамблей карбонитридных выделений, полученную с помощью алгоритма, представленного в предыдущей главе, совместно с этими выражениями.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [164,165].

4.1 Выбор исходных данных для моделирования

Оценка возможностей прогнозирования размера аустенитного зерна при аустенитизации на основе результатов расчетов эволюции ансамбля выделений была выполнена на примере малоуглеродистой низколегированной стали с Nb и Ti, размер зерна которой для различных температур аустенитизации определялся в работе [166]. Образцы в работе [166] были получены горячей прокаткой в аустенитной области с последующим охлаждением до 550-650°C. Химический состав стали приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав стали, мас. % [166].

C	Mn	Nb	Ti	N
0.06	1.65	0.034	0.012	0.005

Для моделирования поведения выделений необходимо знать их исходную объемную долю и распределение по размерам (или хотя бы средний радиус). Исходное состояние выделений в данной стали исследовалось с помощью электронной микроскопии реплик в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом в работе [167]. Однако результаты этих исследований вызывают определенные сомнения. Во-первых, потому, что в этой работе анализировались только частицы размером более 10 нм (на что указывают сами авторы). Во-вторых, полученные результаты в ряде случаев не согласуются с данными других исследователей. Например, средний размер дисперсных нитридов титана по данным этой работы составляет 122 нм, что в несколько раз больше, чем дается в других исследованиях [168-172]. В связи с ненадежностью данных, полученных в работе [167], авторы работы [166] не стали их использовать при анализе собственных результатов по кинетике роста аустенитного зерна. Они оценили размеры выделений на основании размеров зерен, выбрав априори одну из

множества моделей, связывающих состояние ансамбля выделений и критический размер зерна (они использовали модель Риоса [70]). Естественно, такой подход может привести к значительным погрешностям. Поэтому выбор исходного состояния выделений для проведения последующего моделирования, базировался на результатах термодинамических расчетов и данных проведенных ранее исследований.

Термодинамические расчеты проводились с помощью программы GenieY [104], и термодинамическом описании системы Fe-Mn-Nb-Ti-C-N, построенном в работах [24-26, 103].

Известно, что нитриды титана могут выделяться уже из жидкой фазы при кристаллизации слитка [64, 168]. Образующиеся в таких условиях частицы нитридов титана имеют размеры несколько микрон. В работе [168] было показано, крупные нитриды образуются в сталях без дополнительного легирования азотом при содержании титана более $\sim 0.02\%$. Нитриды титана, образующиеся после затвердевания слитка, очень дисперсны.

С учетом того, что в рассматриваемой стали содержание Ti составляет лишь 0.012 мас. %, образование крупных частиц нитридов титана в ней исключено. Термодинамический расчет показывает, что в данной стали титан практически полностью связывается в фазу, близкую по составу к нитриду титана, уже при температуре 1200°C, что приблизительно соответствует температуре нагрева под прокатку. Количество фазы на основе TiN было оценено исходя из того, что в нее связывается практически весь присутствующий в стали Ti. Оно составляет 0.0155 мас.%. На основании этого значения с учетом плотностей TiN и γ -Fe была рассчитана объемная доля TiN и получено значение от 0.0224 до 0.0227% (для T от 950 до 1250°C соответственно). Дисперсные нитриды титана обычно имеют размеры от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров [168-171]. На основании анализа результатов работ [168-171] было принято, что средний радиус дисперсных нитридов титана в исходном состоянии составляет ~ 20 нм, а распределение частиц по размерам является нормальным. С учетом этого было задано распределение частиц TiN по размерам в исходном состоянии (рисунок 4.1).

Карбонитриды ниобия выделяются при более низких температурах, чем нитриды титана. Как показано в [166], при температурах выше 1050°C карбонитриды ниобия полностью растворяются. При температурах 950-1050°C равновесный состав карбонитридов ниобия соответствует формуле $Nb(C_{0.86}N_{0.14})_{0.96}$. При расчетах предполагалось, что карбонитриды ниобия имеют такой состав. В работах [166, 167, 174, 175] было показано, что в горячекатанных сталях с ниобием карбонитриды частично выделяются в аустените, а частично в феррите. Согласно [174] средний радиус карбонитридов, выделившихся из аустенита составляет ~ 7.5 нм, а из феррита – ~ 2.5 нм. Объемная доля карбонитридов ниобия, выделившихся из аустенита, согласно [167], для данной стали составляет 0.000087. Объемная доля карбонитридов,

выделившихся в феррите, была оценена на основании данных работы [175]. Было получено значение 0.000201. Исходное распределение карбонитридов ниобия задавалось в виде суммы двух нормальных распределений с центрами 2.5 и 7.5 нм, соответственно. Оно было построено с учетом объемных долей крупных (выделившихся в аустените) и мелких (выделившихся в феррите) частиц Nb(C,N). Построенное исходное распределение частиц Nb(C,N) по размерам показано на рисунке 4.2.

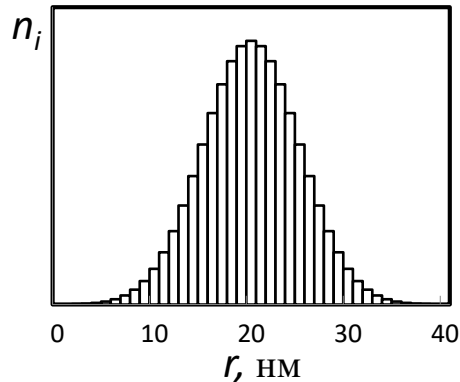


Рисунок 4.1 – Распределение частиц TiN по размерам в исходном состоянии. Здесь n_i – доля частиц, приходящаяся на соответствующий размерный интервал.

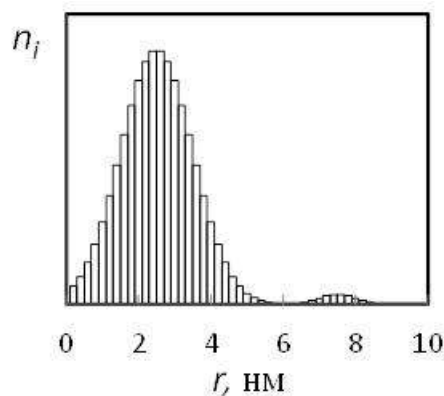


Рисунок 4.2 – Распределение частиц Nb(C,N) по размерам в исходном состоянии.

4.2 Схема расчетов

Расчет критического (равновесного) размера зерна аустенита в сталях, содержащих карбонитридные выделения, проводился в два этапа. На первом этапе рассчитывается состояние ансамбля карбонитридных частиц (объемная доля, распределение по размерам и средний радиус) для заданных температуры и продолжительности выдержки. На втором этапе данные о состоянии ансамбля выделений, полученные на первом этапе, используются для расчёта критического (равновесного) размера зерен. Для расчета состояния ансамбля выделений использовалась программа EvoPCE+ [165], в основе которой лежит модель, описанная в предыдущей главе. Расчет размера зерен проводился по формулам (1.8)-(1.12), в

которых вместо отношения r/f^m использовались величины $\left[\sum_i (f_i^m / r_i) \right]^{-1}$. Поскольку, как уже было сказано в литературном обзоре, размеры частиц, сдерживающих рост зерен, могут значительно различаются.

4.3 Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными

Первым этапом расчётов было моделирование поведения карбонитридных выделений при изотермическом отжиге. Результаты моделирования представлены на рисунке 4.3 и 4.4, где показано изменение объемных долей и средних радиусов частиц Nb(C,N) и TiN для различных температур.

Видно, что в процессе изотермической выдержки частицы Nb(C,N) частично или полностью растворяются. При температурах 1150 и 1250°C имеет место полное растворение частиц Nb(C,N). При этом средний радиус выделений сначала возрастает вследствие того, что в первую очередь растворяются наиболее дисперсные частицы, а затем уменьшается вплоть до полного растворения выделений этой фазы. Такой характер изменения среднего радиуса частиц карбонитрида ниобия является следствием исходного бимодального распределения частиц Nb(C,N) по размерам. При температуре 1050°C выделения Nb(C,N) хоть и не полностью, но в значительной степени растворяются – их объёмная доля после выдержки в течение 20 минут снижается в 8 раз по сравнению с исходной. Средний радиус выделений при этой температуре, как и при более высоких температурах, сначала возрастает вследствие интенсивного растворения наиболее мелких частиц, а уже только потом уменьшается. И наконец, после достижения объёмной доли Nb(C,N) значения, близкого к равновесному, происходит увеличение среднего радиуса этих частиц вследствие наступления стадии коагуляции. Одновременно с коагуляцией происходит и небольшое увеличение объёмной доли Nb(C,N) из-за уменьшения растворимости этой фазы вследствие увеличения размера частиц.

При температуре 950°C имеет место лишь незначительное растворение частиц Nb(C,N), которое затем сменяется стадией коагуляции. Вследствие протекания этих процессов средний радиус частиц Nb(C,N) увеличивается в процессе изотермической выдержки, но это увеличение невелико. Средний радиус выделений Nb(C,N) увеличивается приблизительно в 1.5 раза за 20 минут.

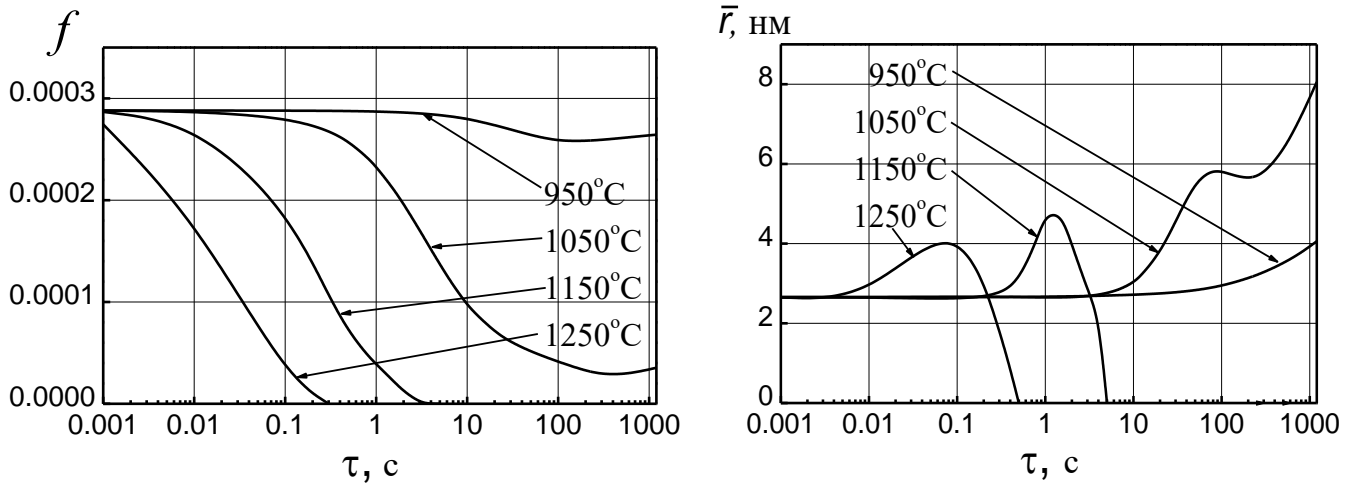


Рисунок 4.3 – Изменение объёмной доли f и среднего радиуса \bar{r} частиц Nb(C,N) в процессе изотермической выдержки при различных температурах

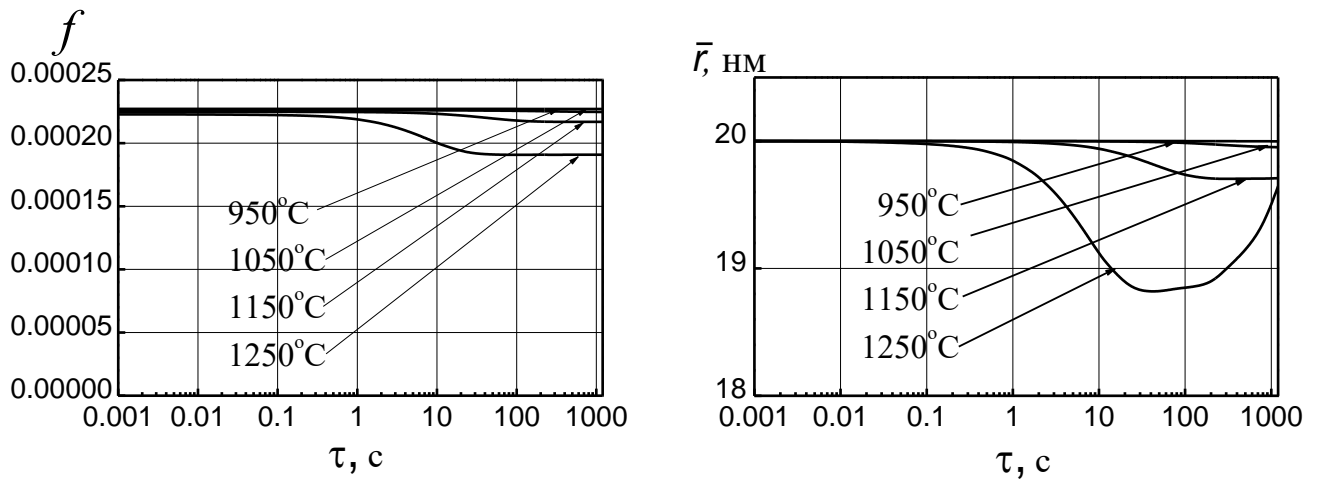


Рисунок 4.4 – Изменение объёмной доли f и среднего радиуса \bar{r} частиц TiN в процессе изотермической выдержки при различных температурах

По результатам моделирования можно сделать вывод, что частицы Nb(C,N) играют заметную роль в сдерживании роста аустенитного зерна только при 950°C. При 1050°C их вклад становится уже не такой значительный, а при более высоких температурах они уже не оказывают влияния на размер аустенитного зерна.

Заметные изменения объёмной доли и размеров частиц карбонитридной фазы на основе нитрида титана происходят только при самой высокой температуре выдержки – 1250°C. При более низких температурах выдержки изменения объёмной доли и размеров частиц TiN незначительны.

Таким образом, в исследуемой стали карбонитриды ниобия могут оказывать заметное влияние на размер зерна аустенита только при температуре 950°C. При более высоких температурах (1050-1250°C) определяющее влияние на размер аустенитного зерна будут оказывать частицы фазы на основе нитрида титана.

Было проведено сравнение экспериментальных значений среднего размера аустенитного зерна после 20-ти минутной выдержки при различных температурах с результатами оценки на основании формул (1.6), (1.8)-(1.12) и данных о состоянии ансамбля выделений (объемная доля и распределение частиц по размерам). При расчетах в соответствующие уравнения вместо отношения r/f^m подставлялась величина $\left[\sum_i (f_i^m / r_i) \right]^{-1}$.

Как и ожидалось, формула Зинера (1.6) [67] дает сильно завышенные значения размера аустенитного зерна. Выражение (1.9), полученное Нишизавой и др. [69], и выражение (1.11), полученное в результате компьютерного моделирования для двумерного случая [71], напротив, дают значительно заниженные размеры аустенитных зерен.

Удовлетворительное согласие с экспериментом дают выражения (1.8), (1.10) и (1.12), полученные Гладманом для $Z=2$ [68], Риосом [70] и Хиллертом [71], соответственно. Сравнение результатов расчетов размера аустенитного зерна с использованием этих выражений с экспериментальными данными для 20-ти минутных отжигов при различных температурах приведено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Сравнение результатов расчётов размеров аустенитного зерна с использованием различных моделей с экспериментальными данными

Т, °С	D _{calc.} , мкм			D _{exp.} , мкм
	Гладман [68] (Z=2) Ур. (1.8)	Риос [70] Ур. (1.10)	Хиллерт [71] Ур. (1.12)	
950	8.6	5.6	6.5	7.5
1050	37	24	26.8	23
1150	53.5	34.8	40.3	48
1250	61.7	40.1	46	60

Из таблицы 2.2. видно, что все три модели дают удовлетворительное согласие с экспериментом. Отдельно следует отметить, что, хотя для высокотемпературной области (1150-1250°С) наилучшее согласие дает формула Гладмана для ($Z = 2$), нельзя сделать вывод о том, что именно она является наиболее предпочтительной для использования во всех случаях, поскольку она содержит подгоночный параметр Z . Сам Гладман указывал, что Z может меняться от $\sqrt{2}$ до 2, а некоторые другие авторы считали, что он может быть равен и 3, и даже 5. Очевидно, что с такими значениями согласие с экспериментом было бы значительно хуже.

4.4 Выводы по главе 4

1. Предложен метод для прогнозирования размера зерна аустенита для микролегированных сталей, в основе которого лежит модель эволюции карбонитридных выделений в многокомпонентных сталях и модели зинеровского типа, связывающие размер аустенитного зерна с состоянием ансамбля выделений.
2. Проведено моделирование эволюции карбонитридных фаз в аустените при различных температурах изотермической выдержки. С помощью различных моделей рассчитаны размеры аустенитных зерен после выдержки.
3. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показало, что прогнозирование размера аустенитного зерна с использованием моделей Гладмана [68], Риоса [70] и Хиллерта [71], на основании результатов расчетов состояния ансамблей карбонитридных выделений дает удовлетворительное согласие расчетов и эксперимента. Для высокотемпературной области наилучшее согласие получается при использовании выражения, полученного Гладманом.

5 Моделирование эволюции фазового состава и структуры при деформации стали в температурном диапазоне стабильного аустенита

В этом разделе в рамках единой модели описывается эволюция структуры аустенита при горячей деформации и рекристаллизации для случая, когда процессы деформации и рекристаллизации могут сопровождаться выделением карбонитридных фаз, с учетом взаимного влияния этих процессов.

Основные результаты данной главы были опубликованы в работах [176 - 179].

5.1 Описание модели

Модель состоит из трех взаимосвязанных частей. Первая описывает эволюцию плотности дислокации, как в процессе, так и после деформации. Вторая – кинетику изменения среднего размера зерна аустенита. Третья часть описывает кинетику эволюции карбонитридных выделений.

В первой части, ответственной за описание изменения плотности дислокации, были сделаны следующие модельные упрощения. Предполагалось, что плотности дислокаций во всех деформированных, ρ_{Def} , и во всех рекристаллизованных зёрнах, ρ_0 , одинаковы. При этом ρ_0 полагалась постоянной величиной. Средняя плотность дислокаций во всём образце связана с этими величинами соотношением:

$$\bar{\rho} = (1 - X)\rho_{Def} + X\rho_0, \quad (5.1)$$

где X – доля материала, претерпевшего рекристаллизацию.

Таким образом, изменение средней плотности дислокаций в материале можно записать как:

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = (\rho_0 - \rho_{Def})\frac{dX}{dt} + (1 - X)\frac{d\rho_{Def}}{dt}, \quad (5.2)$$

Здесь t – время, а dX/dt – скорость рекристаллизации.

Для вычисления ρ_{Def} в процессе деформации был использован подход, предложенный в работе [180]. При этом, как и в [180], было использовано упрощение, что динамические и статические процессы описываются одинаковыми выражениями.

$$\frac{d\rho_{Def}}{dt} = \frac{\dot{\epsilon}}{bl} - k\dot{\epsilon}\rho_{Def}, \quad (5.3)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, b – вектор Бюргерса, l – длина свободного пробега дислокации, k – коэффициент динамического возврата.

Первое слагаемое в выражении (5.2) описывает деформационное упрочнение за счёт накопления дислокаций, которое происходит тем быстрее, чем выше скорость деформации, и чем меньше длина свободного пробега дислокации, l , и ее вектор Бюргерса.

Второе слагаемое учитывает процессы возврата. Выражение для него было взято из работы [94]. Коэффициент возврата k является функцией температуры и скорости деформации. Проведенный в работе [1] инверсионный анализ экспериментальных результатов работ [181-182] показал, что для широкого диапазона скоростей деформации и температур, характерных для горячей деформации сталей, k можно полагать постоянным, равным 34.

Согласно [102] доля материала, претерпевшая рекристаллизацию, как функция скорости миграции границ зерен v_b и скорости образования зародышей рекристаллизации \dot{N} может быть представлена в виде:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}v_b^3t^4\right) \quad (5.4)$$

Чтобы учесть влияние выделений вторых фаз при описании скорости миграции границы зерна, рассматривается суперпозиция сил, действующая на границу зерна аустенита. В этом случае скорость миграции границы описывается выражением [76]:

$$v_b = m_{GB}(P_d - P_Z), \text{ (м/с)} \quad (5.5)$$

где m_{GB} – подвижность границ зерен, P_d – движущая сила роста зерна, которая задается как давление на единицу площади границы зерна; P_Z – тормозящая сила, препятствующая миграции и действующая со стороны частиц.

Скорость зарождения \dot{N} для рекристаллизации рассчитывалась по формуле [102]:

$$\dot{N} = C \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right), \text{ (с}^{-1}\text{м}^{-2}\text{)} \quad (5.6)$$

где C – константа, зависящая от температуры, Q_n – энергия активации образования зародышей рекристаллизации, T – абсолютная температура. Согласно [102] $Q_n = 260$ кДж/моль.

В работе [102] были определены значения C для трех температур. Обработка этих результатов позволила получить следующее выражение для температурной зависимости C :

$$C = 2,26 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{72520}{T}\right) \quad (5.7)$$

Подвижность высокоугловых границ зерен m_{GB} зависит от температуры и может быть описана аррениусовской зависимостью [102]:

$$m_{GB} = m_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \text{ (м}^4\text{/Дж}\cdot\text{с)} \quad (5.8)$$

где m_0 – предэкспоненциальный множитель; Q – энергия активации движения границы. Согласно [102] $m_0 = 120$ м⁴/(Дж·с), $Q = 310$ кДж/моль.

Рост рекристаллизованных зерен зависит от разности плотностей дислокаций в рекристаллизованных, ρ_0 и деформированных зернах, ρ_{Def} , таким образом, движущая сила может быть определена как:

$$P_d = \tau_l(\rho_{Def} - \rho_0) + \frac{4\sigma_g}{D}, \text{ (Дж/моль)} \quad (5.9)$$

где σ_g удельная энергия границы зерна, равная 0.5 Дж/м^2 [102], а $\tau_l = Gb^2/2$ – энергия дислокации, приходящаяся на единицу ее длины. Температурная зависимость модуля сдвига, G , рассчитывался по формуле [59]:

$$G = 8.1 \cdot 10^7 \left[1 - \frac{0.91(T-300)}{1800} \right] \text{ (ГПа)} \quad (5.10)$$

Плотность дислокаций в рекристаллизованных зернах для заданной температуры, рассчитывалась как [60]:

$$\rho_0 = \left[1.68 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{5020}{RT}\right) \right], \text{ (м}^{-2}\text{)} \quad (5.11)$$

Плотность дислокаций в деформированных зернах рассчитывалась с использованием выражения (5.3) как описано ниже в разделе СХЕМА РАСЧЕТОВ.

Дисперсные частицы тормозят движение границы зерна. Тормозящая сила P_z , действующая со стороны сферических частиц распределенных случайным образом в матрице, выражается как [63]:

$$P_z = \frac{3\sigma_g}{2} \sum_i (f_i/r_i), \text{ (Дж/моль)} \quad (5.12)$$

где f_i – объемная доля, приходящаяся на частицы со средним радиусом r_i из i -го размерного интервала.

Критическая плотность дислокаций, необходимая для образования зародышей рекристаллизации, определяется согласно работе [98] как:

$$\rho_{cr} = \frac{8\sigma_g}{\tau_l}, \text{ (м}^{-2}\text{)} \quad (5.13)$$

где τ_l – средняя энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации, σ_g – энергия границы зерна.

За основу для **второй части** модели – описания кинетики изменения среднего размера зерна аустенита – было взято выражение из [96]. Однако в этой работе рассматривалась кинетика изменения размера зерна только для однофазного материала. Поскольку частицы вторых фаз в стали при определенных условиях могут сдерживать рост зерна, выражения, приведенные в [96], были соответствующим образом модифицированы.

Кинетика изменения среднего размера зерна, D , при горячей деформации и последующей выдержке описывается следующим образом:

$$\frac{dD}{dt} = m\sigma_g \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{cr}} \right) - D \frac{dX}{dt} \ln(N) \quad (5.14)$$

В уравнении (5.14) выражение в скобках первого слагаемого учитывает тот факт, что присутствие частиц вторых фаз препятствует росту зерна больше определенного критического размера, D_{cr} . Подобный подход был применен авторами работы [180], в которой для расчета критического размера зерна использовалось соотношение среднего значения радиуса частиц

выделения к объемной доле. Однако частицы с разным размером вносят разный вклад в сдерживание роста зерна, по этой причине аналогично тому, как это было сделано в Главе 4, критический размер зерна рассчитывается с учетом того, что размеры частиц могут быть распределены в некотором диапазоне:

$$D_{cr} = \frac{1}{3} [\sum_i (f_i/r_i)]^{-1}, \text{ (м)} \quad (5.15)$$

Второе слагаемое в (5.14) отвечает за измельчение зерна при рекристаллизации за счет образования новых рекристаллизованных зерен. Количество новых зерен, N , образовавшихся в исходном зерне в результате рекристаллизации, рассчитывалось по формуле [99]:

$$N = 4\gamma_{GB} \left(\frac{D_{rec}}{D_0} \right)^2, \quad (5.16)$$

где D_0 – размер исходных зерен; D_{rec} – размер рекристаллизованных зерен, γ_{GB} – доля подвижных границ.

Доля подвижных границ зерен рассчитывалась с помощью выражения [99]:

$$\gamma_{GB} = (0.1 + X)^{0.5} (1 - X) (\rho/\rho_{cr}) \quad (5.17)$$

Размер рекристаллизованных зерен рассчитывался по формуле [1]:

$$D_{rec} = B \cdot Z_H^r, \text{ (м)} \quad (5.18)$$

где B и r – константы, а Z_H – параметр Зинера-Холомона, который определяется как [76]:

$$Z_H = \epsilon \exp \left(\frac{Q_Z}{RT} \right) \quad (5.19)$$

Согласно [82] для малоуглеродистых марганцовистых и низколегированных сталей $B = 1.6 \cdot 10^4$, $r = -0.23$, $Q_Z = 312$ кДж/моль.

Для расчета критического размера зерна аустенита и скорости рекристаллизации необходимы данные о характеристиках ансамбля выделений вторых фаз – их объемных долях и распределении по размерам. Эту информацию обеспечивает кинетическая модель, она является **третьим** компонентом деформационной модели и изложена в Главе 3. В качестве входного параметра здесь используется средняя плотность дислокаций в образце, $\bar{\rho}$, которая необходима для расчёта скорости зарождения новых выделений.

5.2 Схема расчетов

Процесс высокотемпературной деформации можно разделить на два этапа: отрезок времени, когда деформация идет (т.е. скорость деформации больше нуля) и отрезок времени, когда деформация заканчивается и деформированный материал выдерживается при заданной температуре без нагрузки (соответственно скорость деформации равна нулю).

Сначала, до деформации, задается исходное состояние образца, для заданной температуры с учетом предыдущей истории термообработки. Затем задаются скорость

деформации, суммарная деформация, исходный размер зерна D_0 и исходная плотность дислокаций, которая рассчитывается как равновесная для заданной температуры (5.11).

Для расчетов используется пошаговая процедура. На каждом временном шаге выполняются следующие операции:

1. Рассчитываются приращение изменения плотности дислокаций

$$\Delta\rho_{Def} = \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{bl} - k\dot{\varepsilon}\rho_{Def} \right) \Delta t_i$$

$$\Delta\bar{\rho} = \begin{cases} \Delta\rho_{Def}, & \rho_{Def} < \rho_{cr} \\ (\rho_0 - \rho_{Def})\Delta X + (1 - X)\Delta\rho_{Def}, & \rho_{Def} \geq \rho_{cr} \end{cases}$$

2. Рассчитываются приращение изменения размера зерна

$$\Delta D = \begin{cases} m_{GB}\sigma_g \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{cr}} \right) \Delta t_i, & \rho_{Def} < \rho_{cr} \\ \left(m_{GB}\sigma_g \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{cr}} \right) - D\Delta X \ln(N) \right) \Delta t_i, & \rho_{Def} \geq \rho_{cr} \end{cases}$$

3. Рассчитывается зарождение и эволюция частиц вторых фаз. Поскольку кинетическая модель предполагает, что зарождение новых частиц происходит на дислокациях, на этом этапе используются результаты расчетов плотности дислокаций на предыдущем временном шаге. В результате получаются новые распределения частиц по размерам и их объемные доли, которые используются при расчете рекристаллизованной доли и размера зерна на следующем временном шаге.

Найденные значения плотности дислокаций, размера зерен, объемной доли и распределения частиц по размерам служат исходными данными для расчетов на новом временном шаге и т.д. Эта процедура повторяется до тех пор, пока не достигается заданное время.

После завершения деформации в соответствующих выражениях $\dot{\varepsilon}$ полагается равной нулю. И далее цикл расчетов продолжается по тому же алгоритму с той лишь разницей что процессы, идущие непосредственно во время деформации, исключаются из рассмотрения.

На основе представленного подхода была создана и зарегистрирована компьютерная программа DeformEvoPCE [179].

5.3 Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации

5.3.1 Выбор исходных данных для моделирования

Для тестирования возможностей прогнозирования эволюции ансамбля карбонитридных выделений в сталях, подвергаемых горячей деформации, с помощью предложенного алгоритма было выполнено сравнение результатов расчетов с данными экспериментальных исследований. За основу для сравнения были взяты экспериментальные данные, полученные в [183]. В этой работе изучали эволюцию частиц вторых фаз при различных термических и термомеханических обработках микролегированной стали. С помощью методики углеродных реплик и просвечивающей электронной микроскопии получали информацию о составе и морфологии частиц и их распределении по размерам для каждого состава частиц и вида обработки. Исследования были выполнены на малоуглеродистой низколегированной стали с Ti и Nb, химический состав которой приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав исследуемой стали, мас. % [183].

C	Mn	Ti	Nb	N	V
0.05	1.66	0.015	0.094	0.0043	0.002

Образцы, вырезанные из промышленной заготовки, сначала подвергались выдержке при 1250°C в течение 900 секунд, затем часть образцов закаливали и изучали фазовый состав и состояние ансамбля карбонитридных частиц. Остальные образцы быстро охлаждали до 900°C. Половина из них подвергалась горячей деформации сжатием со скоростью 3 с^{-1} до достижения степени деформации 0.4, после чего шла изотермическая выдержка при температуре деформации длительностью 180 секунд и закалка, после которой исследовался фазовый состав и состояние ансамбля карбонитридных частиц. Другая половина образцов просто выдерживалась при температуре 900°C без деформации в течение 180 секунд, затем закалялась, после чего также изучалось состояние ансамбля карбонитридных частиц.

Поскольку в [183] отсутствует детальная информация о том, что происходило с образцами до нагрева при температуре 1250°C, в качестве исходного состояния для моделирования бралось состояние образца после выдержки при 1250°C. Сами авторы работы [183] говорят, что в данной стали после выдержки в течение 900 секунд при температуре 1250°C они обнаружили частицы, близкие по составу к нитриду титана со средним размером 118 нм. На рисунке 5.1 представлено распределение этих частиц по размерам, полученное с помощью углеродных реплик авторами работы [183]. После дальнейших обработок при 900 °C они обнаружили более мелкие частицы, близкие по составу к карбиду ниобия. Размер этих частиц не превышал 20 нм. Также авторы работы [183] утверждают, что для построения

гистограмм распределения частиц по размерам использовалось не менее 100 частиц каждого типа для каждой обработки.

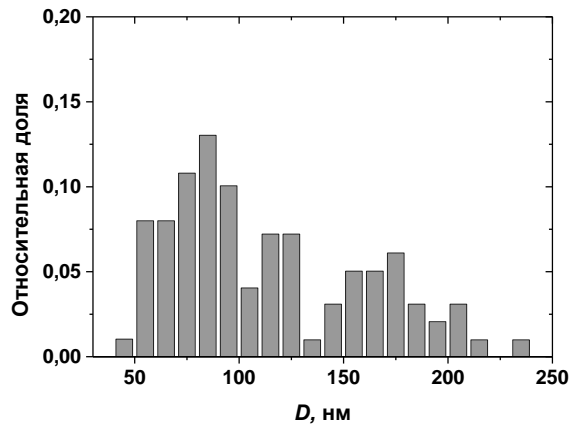


Рисунок 5.1 – Исходное распределение частиц по размерам для карбонитрида на основе нитрида титана [183].

Исходной точкой для моделирования является момент времени, когда выдержка при 1250 °С закончена, и образцы охладили до 900°С. Предполагалось, что в этот момент в стали присутствуют только частицы карбонитридной фазы состава $(\text{Ti}_{0.97}, \text{Nb}_{0.03})(\text{C}_{0.035}, \text{N}_{0.965})_{0.98}$ (на рисунках он обозначен как TiN) со средним размером частиц 118 нм и объемной долей 0.02446% (соответствует массовой доле 0.01559%). Исходное распределение частиц по размерам для этой фазы было взято из работы [183] (Рисунок 5.1). Объемные доли выделений не измерялись в [183]. По этой причине они были оценены с помощью программы GenieY [104]. При моделировании использовались термодинамические описания, построенные в главе 2.

Что касается второго карбонитрида – на основе карбида ниобия, – то предполагалось, что после быстрого охлаждения образца до 900°С он ещё не успел выделиться в заметном количестве, а будет зарождаться и расти в процессе дальнейшей обработки (деформации и изотермической выдержки). Состав этой фазы был взят на основе термодинамических расчетов – $\text{Nb}(\text{C}_{0.98}, \text{N}_{0.02})_{0.96}$ (на рисунках эта фаза обозначена как NbC).

5.3.2 Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными

При моделировании воспроизводились две обработки из работы [183]: первая представляла собой деформацию со скоростью 3 s^{-1} до достижения степени деформации 0.4 при температуре 900°С с дальнейшей выдержкой 180 секунд, а вторая – только изотермическую выдержку при 900 °С. На рисунке 5.2 приведены расчётные графики изменения среднего радиуса частиц и объемных долей карбонитридов для этих двух случаев.

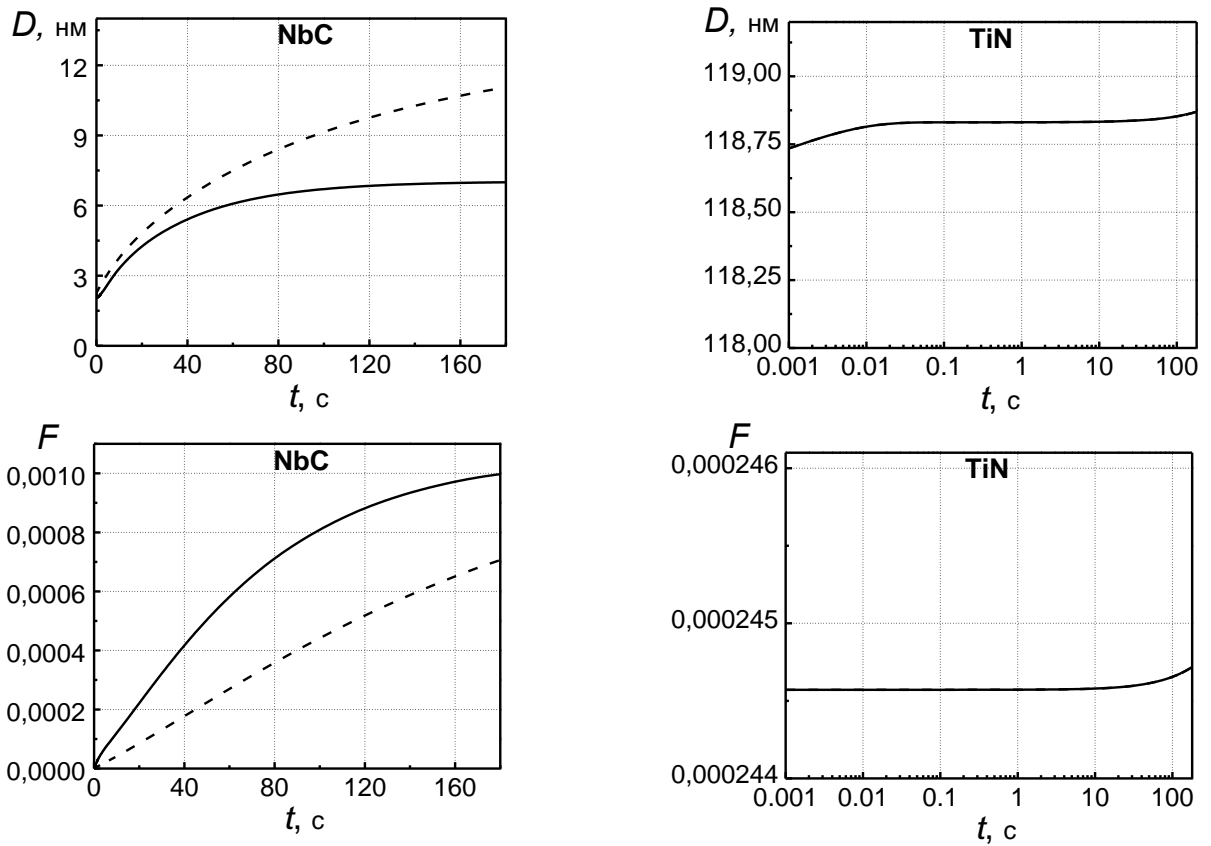


Рисунок 5.2 – Изменение среднего размера частиц и объемных долей карбонитридных фаз. Сплошной линией указаны результаты расчетов для схемы с деформацией и последующей изотермической выдержкой, пунктиром – для схемы, включающей только изотермическую выдержку.

Видно, что деформация, предшествующая изотермической выдержке, значительно влияет на состояние ансамбля частиц NbC. Объемная доля этой фазы в деформированных образцах за 180 секунд практически достигает равновесного значения, в отличие от недеформированных образцов, в которых рост объёмной доли происходит заметно медленнее. Деформация так же значительно влияет и на изменение среднего размера частиц фазы на основе карбида ниобия. Согласно расчётам, в отсутствие деформации он возрастает от размера, соответствующего критическому зародышу, до 12 нм, а в деформированных образцах – лишь до 6.8 нм. Такое влияние предшествующей деформации объясняется тем, что она значительно увеличивает плотность дислокаций, которые в свою очередь являются местами зарождения для вновь образующихся частиц. Поэтому в деформированном образце образуется намного больше зародышей новой фазы, из-за чего средний размер частиц увеличивается медленнее, а объемная доля растет быстрее, по сравнению с образцом без деформации.

Средний размер и объемная доля частиц, близких по составу к нитриду титана, не чувствительны к предварительной деформации. На графиках, приведённых на рисунке 5.2, видно, что эти параметры изменяются одинаково для обеих схем обработки. Как средний размер, так и объемная доля этой фазы постепенно увеличиваются, что говорит о том, что идет

медленный рост частиц. Процессы образования новых зародышевых центров не получают значительного развития, поскольку в исходном состоянии твердый раствор намного сильнее пересыщен по отношению к фазе на основе карбида ниобия. Сравнение гистограмм распределения частиц по размерам для карбонитрида титана после двух обработок из экспериментальной работы [183] с результатами расчетов, полученных на основе предложенного нами алгоритма, представлено на рисунке 5.3.

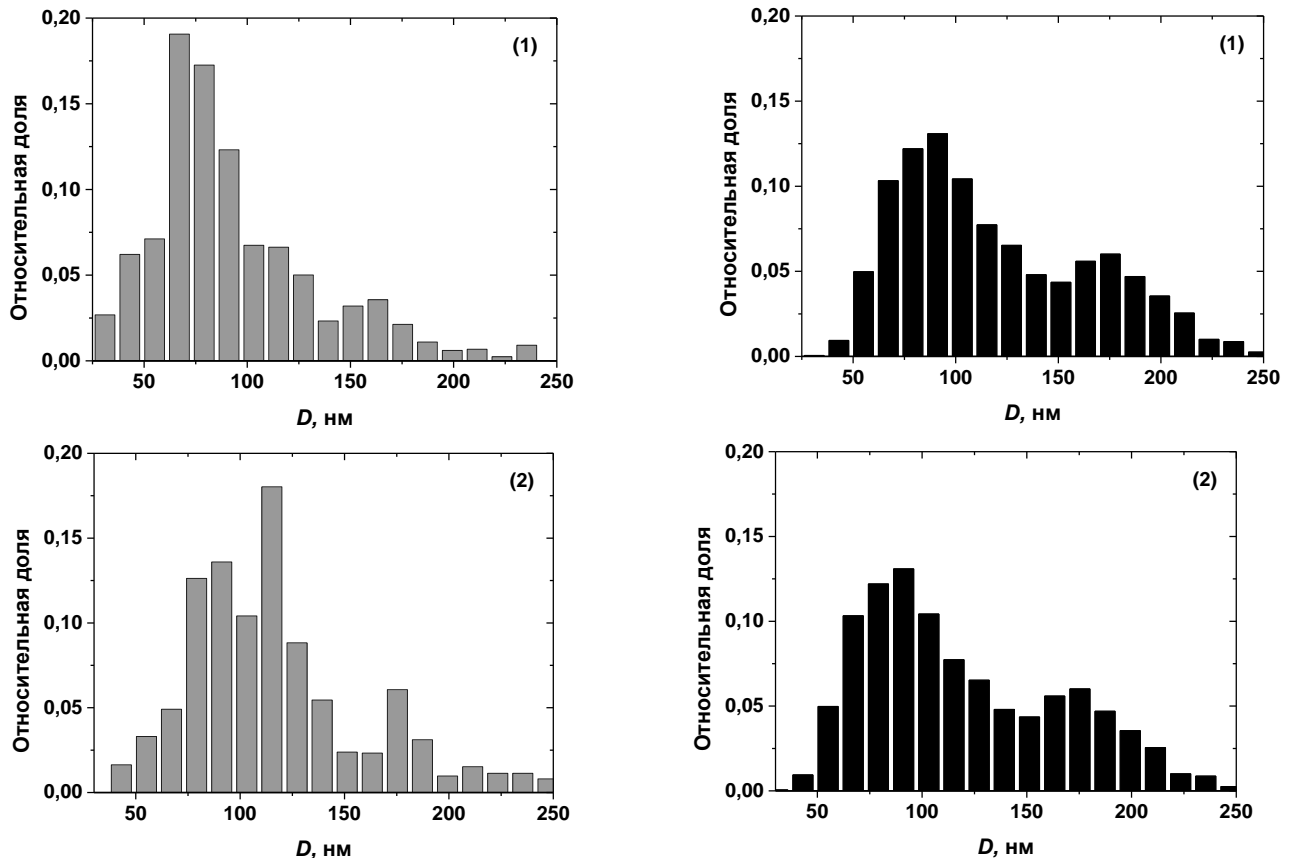


Рисунок 5.3 – Гистограммы распределения частиц по размерам для выделений на основе нитрида титана. Серым цветом обозначены экспериментальные данные, черным цветом результаты моделирования. (1) – обозначает обработку с изотермической выдержкой. (2) – обозначает обработку с деформацией и последующей изотермической выдержкой.

По результатам, полученным в [183], средний размер частиц, близких по составу к TiN, для обработки с деформацией составил 109 нм, а для обработки без деформации 101 нм. Для расчётных гистограмм средний размер выделений после обеих обработок составил 118.7 нм. Т.е., средний радиус частиц карбонитрида титана вырос чуть менее, чем на 1 нм по сравнению с исходным, и предварительная деформация не оказала на это никакого заметного влияния. Экспериментальные результаты показали небольшое снижение среднего размера частиц карбонитрида титана с 118 нм в исходном состоянии до 109 нм в случае обработки с деформацией. Для обработки без деформации это значение составило 101 нм. Таким образом, и эксперимент и расчёты показывают, что предварительная деформация мало влияет на конечный

средний размер частиц. Можно предположить, что качественное отличие – небольшое увеличение расчётного и уменьшение экспериментально измеренного среднего радиуса частиц – обусловлено погрешностями экспериментальных методик.

Аналогично тому, как это было сделано выше для карбонитрида титана, на рисунке 5.4 представлено сравнение экспериментальных и расчётных распределений частиц по размерам для карбонитрида ниобия после двух обработок. Видно, что при отсутствии предварительной деформации наблюдается несколько лучшее качественное и количественное согласие экспериментальных и теоретических результатов. В этом случае средний размер частиц, полученный в экспериментальной работе, составил 15 нм, в то время как в расчётном распределении он получился равным 11 нм.

Однако когда отжигу предшествовала деформация, согласие оказалось несколько хуже. И, хотя экспериментальные и расчётные гистограммы для этого случая, приведённые на рисунке 5.4, качественно похожи, расчётный купол распределения гистограммы смещен в сторону меньших размеров. Средний размер выделений, полученный в экспериментальной работе, составил 11 нм, а расчётный оказался равным 7 нм.

Можно предположить ряд причин получившегося расхождения экспериментальных данных и результатов расчетов. Так, в представленном алгоритме учитывается только объемная диффузия, поэтому при обработке, включающей деформацию, (где может значительно возрасти роль других механизмов диффузии), расхождение результатов расчетов и экспериментов наиболее сильное. Кроме того, модель учитывает зарождение только на дислокациях, хотя, вероятно, оно может происходить и на других дефектах структуры, таких как границы зерен. Вероятно также, что экспериментальные методики, примененные в работе [183], тоже могут вносить некоторые погрешности. Например, метод углеродных реплик может не обнаруживать частицы меньше 3-4 нм, что в свою очередь сдвигает экспериментально полученное распределение в область более крупных размеров.

В целом же можно заключить, что представленная модель качественно и количественно показала удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, несмотря на ряд имеющихся в ней упрощений и допущений.

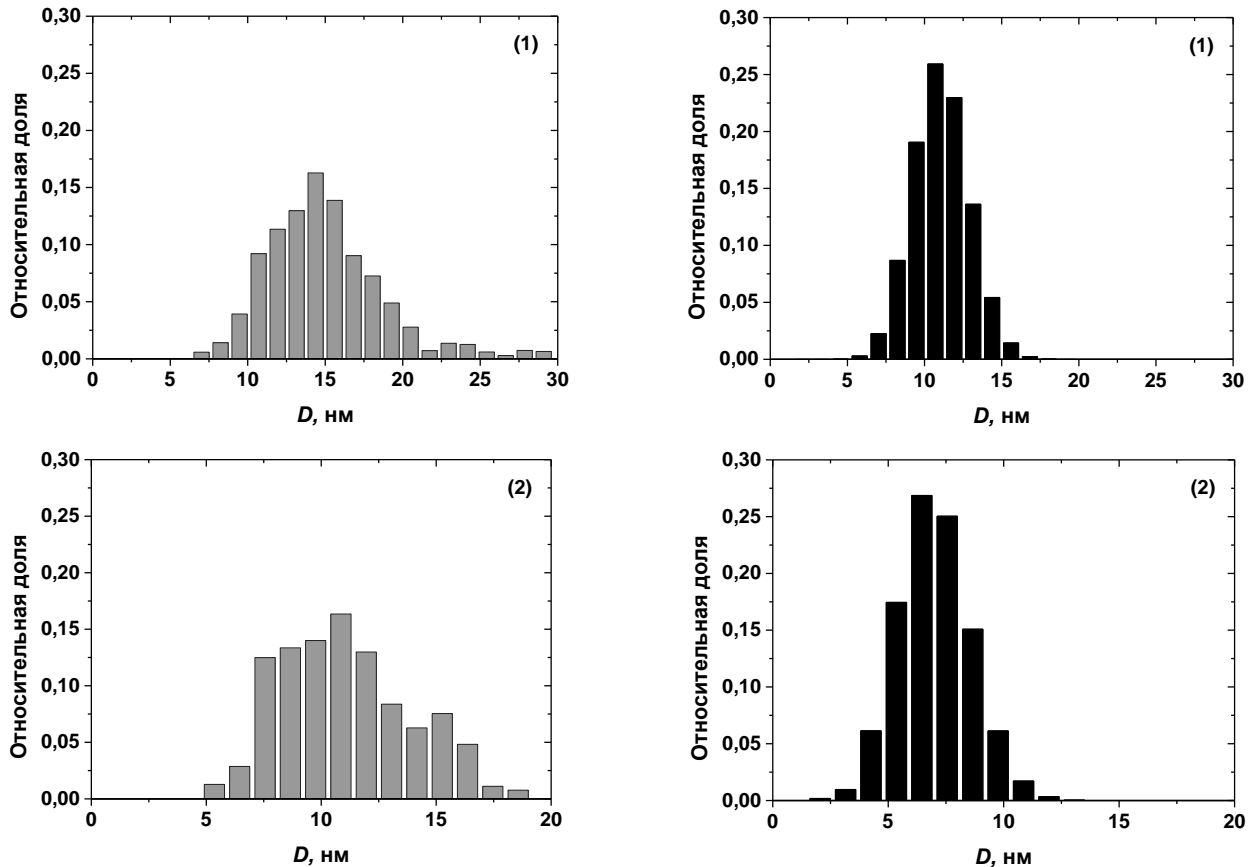


Рисунок 5.4 – Гистограммы распределения частиц по размерам для карбонитрида ниобия. Серым цветом обозначены экспериментальные данные, черным цветом результаты моделирования. (1) – обозначает обработку с изотермической выдержкой. (2) – обозначает обработку с деформацией и последующей изотермической выдержкой.

5.4 Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением

5.4.1 Выбор исходных данных для моделирования

Для тестирования возможностей прогнозирования изменения размера аустенитного зерна при высокотемпературной деформации с помощью предложенного алгоритма было выполнено сравнение результатов расчетов с данными экспериментальных исследований. За основу для сравнения были взяты экспериментальные данные, полученные в работе [73]. В этой работе с помощью лазерно-ультразвукового метода было проиллюстрировано влияние различных условий деформации, таких как скорость деформации, степень деформации и температура, на эволюцию размера зерна аустенита. Исследования были выполнены на малоуглеродистой низколегированной стали с Nb, химический состав которой приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Состав исследуемой стали, мас. % [73].

C	Mn	Si	Nb	N
0.05	1.88	0.04	0.048	0.004

Образцы подвергались одноосному сжатию при различных температурах и скоростях деформации. Перед испытаниями образцы нагревали до температуры 1250°C, выдерживали при этой температуре в течение 120 секунд, затем их охлаждали со скоростью 10°C в секунду до температуры деформации и после выдержки в течение 5 секунд для устранения температурного градиента, подвергали сжатию с разными степенями и скоростями деформации.

После окончания деформации образцы выдерживались при температуре деформации в течение 10 минут и, затем закалялись до комнатной температуры. Размер зерна определялся с помощью ультразвуковых волн, пропускаемых через образцы, и измерения велись с начала деформации вплоть до закалки.

Поскольку исходное состояние выделений карбонитридных фаз в стали в работе [73] не исследовалось, оно было оценено на основе термодинамического моделирования и результатов других исследований. Термодинамические расчеты проводились с помощью программы GenieY [104] с использованием термодинамического описания, построенного в Главе 2.

Согласно термодинамическим расчетам, при температуре 1250 °C карбонитриды в стали данного состава не могут образовываться. Даже в том случае, если карбонитриды выделялись при предшествующей обработке, кинетическое моделирование с помощью алгоритма, представленного в Главе 3, показало, что в случае типичного для подобных сталей размера частиц карбонитридов – $5 \div 15$ нм ([73]) – 2-х минутной выдержки при 1250 °C достаточно для их полного растворения.

С учетом вышесказанного предполагалось, что в начальный момент времени карбонитридные выделения в стали отсутствовали. Моделирование было проведено для температур деформации 1000-1050 °C. Термодинамический анализ показал, что для этих температур равновесный состав карбонитридной фазы в стали исследуемого состава соответствует формуле $Nb(C_{0.64}, N_{0.36})_{0.97}$. Поэтому предполагалось, что карбонитриды, образующиеся при деформации и последующей выдержке, имеют такой состав.

5.4.2 Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными

Аналогично тому, как это делалось в экспериментальной работе [73], при моделировании поочередно варьировались основные параметры деформации. Менялась температура деформации, скорость и степень деформации. Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными, полученными в [73], приведены на рисунке 5.5 в виде графиков изменения размера аустенитного зерна со временем.

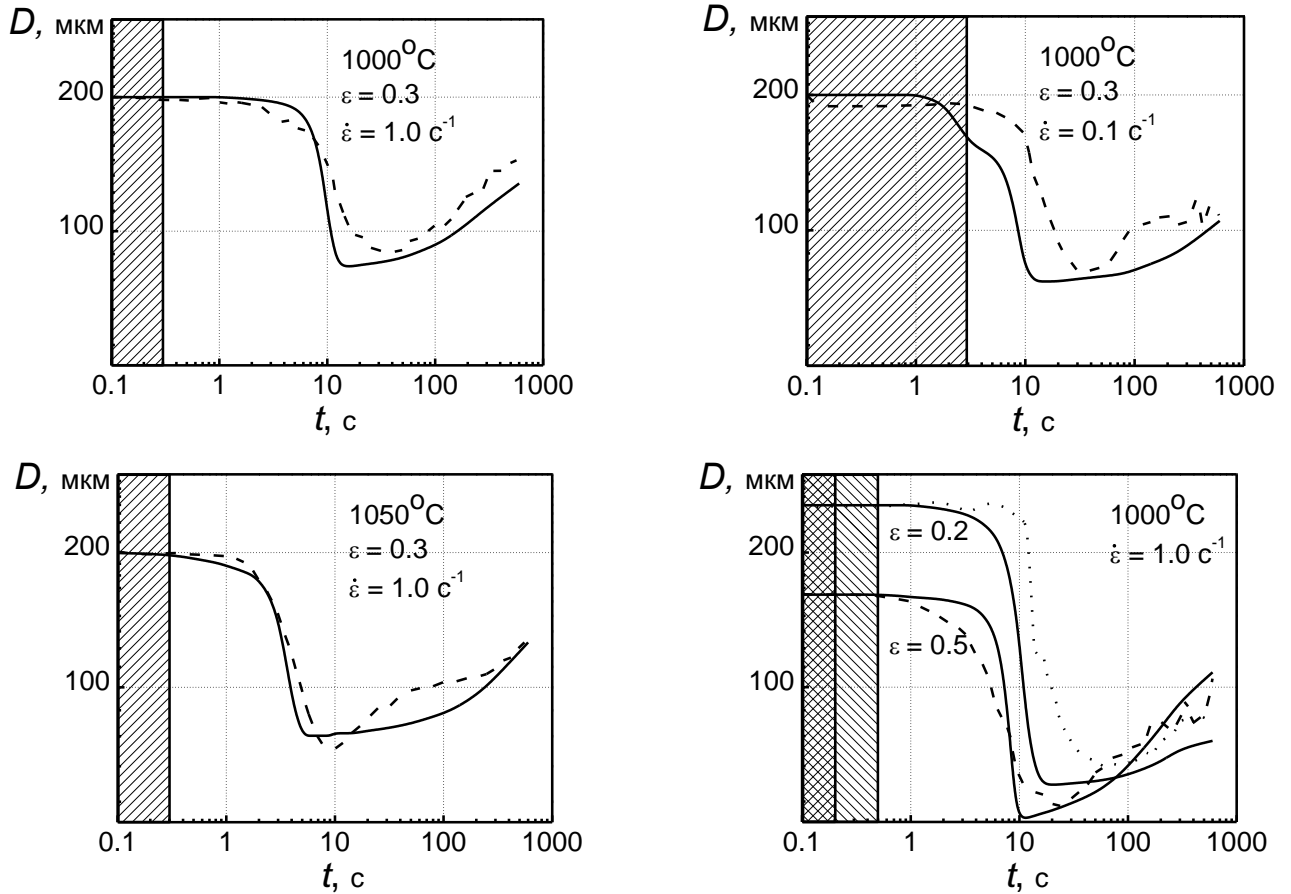


Рисунок 5.5 – Изменение среднего размера зерна аустенита в зависимости от температуры, степени и скорости деформации. Сплошной линией указаны результаты расчетов, пунктиром обозначены экспериментальные результаты из работы [73].

На всех приведённых зависимостях можно выделить две ярко выраженные стадии: уменьшение среднего размера зёрен, а затем – увеличение. Первая стадия связана с первичной рекристаллизацией, когда происходит образование новых зерен, что приводит к снижению среднего размера зерна. На второй стадии, когда процесс образования новых зёрен заканчивается, и начинается собирательная рекристаллизация, средний размер зерна при дальнейшей изотермической выдержке начинает монотонно возрастать.

Графики, приведённые на рисунке 5.5, показывают, что результаты расчетов, в целом, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Наибольшее расхождение результатов расчетов и эксперимента наблюдается при самой маленькой скорости деформации в 0.1 c^{-1} и при самой маленькой степени деформации 0.2. В таких деформационных условиях, согласно расчётам, уменьшение размера зерна на первой стадии до того же самого значения происходит на несколько секунд раньше, чем в эксперименте. Надо, однако, заметить, что сами авторы работы [73] указывают точность лазерно-ультразвукового метода порядка $5 \div 20 \%$. С учётом этого полученное расхождение расчета и эксперимента для малых скоростей и степеней деформации выглядит не так критично.

Для второй стадии расчётная скорость роста аустенитного зерна, наоборот, оказывается несколько меньше той, что наблюдается в эксперименте – для всех деформационных условий теоретические кривые лежат несколько ниже экспериментальных. Самое большое различие в результатах наблюдается также для самой маленькой скорости деформации в 0.1 с^{-1} и самой маленькой степени деформации 0.2.

Модель достаточно точно предсказывает поведение материала на начальной стадии рекристаллизации, т.е., до начала увеличения среднего размера зерен, поскольку деформационные условия в первые секунды наиболее приближены к реальным условиям промышленной горячей прокатки. Поэтому предложенный подход может оказаться весьма удачным для моделирования многостадийной деформации.

5.5 Выводы по главе 5

1. Предложен метод, предназначенный для прогнозирования поведения карбонитридных выделений сложного состава и изменения среднего размера зерна аустенита при горячей деформации микролегированной стали. В основе метода лежит совместное использование моделей, описывающих кинетику изменения среднего размера зерна, изменение плотности дислокаций при деформации и скорость рекристаллизации, с предложенной ранее моделью для описания эволюции карбонитридных выделений. Такой подход позволяет учесть большинство факторов, определяющих размер аустенитных зёрен в сталях, подвергаемых горячей деформации.
2. На основе предложенного метода проведено моделирование эволюции ансамблей карбонитридных фаз нескольких составов при деформации и последующей выдержке. Сравнение результатов с экспериментальными данными показало качественное и количественное согласие.
3. С помощью предложенной модели проведены расчеты эволюции среднего размера зерна при деформации и последующей выдержке в температурном диапазоне стабильного аустенита. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными, и было получено их удовлетворительное согласие.

Заключение

Разработанные в диссертационной работе подходы направлены на решение задачи моделирования эволюции нескольких полидисперсных ансамблей карбонитридных частиц сложного состава в многокомпонентной многофазной системе, близкой по составу к реальной низкоуглеродистой микролегированной стали, и прогнозирования размера зерна аустенита при аустенитизации и деформации в температурном диапазоне стабильного аустенита.

1. На основе CALPHAD метода построено термодинамическое описание системы Fe–V–Nb–Ti–C–N–Al–Cr–Mn–Ni–Si и входящих в неё подсистем для расчета равновесного фазового состава сталей с карбонитридным упрочнением в температурной области существования аустенита. Это термодинамическое описание учитывает фазы, которые потенциально могут образовываться при аустенитизации низкоуглеродистых микролегированных сталей. Набор термодинамических параметров получен на основе критического анализа термодинамической информации по системам, включающим эти элементы. Построенное термодинамическое описание для аустенитной области максимально близко к составу реальной стали. Разработана программа, предназначенная для проведения расчетов в этой системе.

2. С использованием построенного термодинамического описания и разработанной программы выполнена серия расчетов для составов, характерных для малоуглеродистых низколегированных сталей, где оценивалось влияние часто присутствующих в сталях легирующих элементов и примесей – Al, Cr, Mn, Ni и Si – на растворимость кубических карбонитридов. Анализ результатов расчетов показал, что из числа рассмотренных легирующих элементов (Al, Cr, Mn, Ni и Si) наибольшее влияние на растворимость карбонитридов оказывают Si и Al (последний – только в том случае, если, кроме кубических карбонитридов, образуется нитрид алюминия AlN). Остальные элементы в диапазоне составов, характерном для низколегированных сталей, на растворимость карбонитридов влияют незначительно.

3. Разработана кинетическая модель, которая описывает эволюцию нескольких ансамблей карбонитридных выделений сложного состава в многофазных многокомпонентных системах в процессе изотермической выдержки на всех стадиях процесса: зарождения, роста, растворения и коагуляции частиц. Метод основан на использовании приближения среднего поля для описания эволюции выделений вторых фаз и классической теории зарождения для расчета скорости образования новых зародышевых центров. Разработанный метод учитывает полидисперсность ансамблей выделений и диффузионное взаимодействие элементов в матрице.

4. Предложенная модель была численно реализована в программе на языке C# для моделирования эволюции двух и более полидисперсных ансамблей карбонитридных выделений

сложного состава в низколегированных сталях. С помощью созданной программы выполнена серия расчетов по моделированию эволюции выделений нескольких составов для сталей легированных Ti, Nb и V. Показано, что при определенных условиях эволюция выделений одного состава может оказывать заметное влияние на эволюцию выделений другого состава.

5. Анализ результатов расчетов показал, что исходное распределение выделений одной карбонитридной фазы может оказывать заметное влияние не только на эволюцию выделений этой фазы, но и на кинетику эволюции выделений другой карбонитридной фазы. На примере сталей, легированных Nb и Ti продемонстрированы возможности моделирования эволюции карбонитридных выделений сложного состава с учетом зарождения.

6. Предложен метод для прогнозирования размера зерна аустенита для микролегированных сталей, в основе которого лежит модель эволюции карбонитридных выделений в многокомпонентных сталях и модели, связывающие размер аустенитного зерна с состоянием ансамбля выделений. Такой подход применим для случая, когда частицы вторых фаз являются основным фактором, лимитирующим размер зерна.

7. Проведено моделирование эволюции карбонитридных фаз в аустените при различных температурах изотермической выдержки и рассчитаны размеры аустенитных зерен после изотермической выдержки. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показало, что прогнозирование размера аустенитного зерна с использованием ряда моделей Зинеровского типа на основании результатов расчетов состояния ансамблей карбонитридных выделений дает удовлетворительное согласие расчетов и эксперимента.

8. Предложен метод для прогнозирования поведения карбонитридных выделений сложного состава и изменения среднего размера зерна аустенита при горячей деформации микролегированной стали. В основе метода лежит совместное использование моделей, описывающих кинетику изменения среднего размера зерна, изменение плотности дислокаций при деформации и скорость рекристаллизации, с предложенной ранее моделью для описания эволюции карбонитридных выделений. Такой подход позволяет учесть большинство факторов, определяющих размер аустенитных зёрен в сталях, подвергаемых горячей деформации.

9. На базе разработанной модели создана программа. С помощью этой программы были проведены две серии расчетов: моделирование эволюции ансамблей карбонитридных фаз нескольких составов при деформации и последующей выдержке для стали, легированной Ti, Nb и V; и расчеты эволюции среднего аустенитного размера зерна при деформации и последующей выдержке в температурном диапазоне стабильного аустенита для низкоуглеродистой стали, легированной Nb. Сравнение результатов с экспериментальными данными показало качественное и количественное согласие.

Список условных обозначений, использованных в диссертации

X_i^L – мольная доля i -го компонента в жидкой фазе.

${}^0G_i^L$ – молярная энергия Гиббса чистого компонента i в жидком состоянии.

R_g – универсальная газовая постоянная.

T – абсолютная температура.

Va – вакансия.

a_s – число молей мест в подрешетке s , приходящихся на один моль формульных единиц фазы.

Y_i – мольная доля компонента i фазы f .

τ – критическая температура разрушения магнитного порядка (температура Кюри для ферромагнитных материалов или температура Нееля – для антиферромагнитных).

ρ – плотность дислокаций.

a – параметр решётки матрицы.

k_B – постоянная Больцмана.

D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии .

X – концентрация элемента, контролирующего процесс зарождения.

σ_n – удельная поверхностная энергия межфазной границы зародыш/матрица.

ζ – поправочный множитель к поверхностной энергии межфазной границы, связанный с присутствием дислокаций, который имеет значение между нулем и единицей.

ΔG_{chem} – изменение химической свободной энергии.

ΔG_ε – изменение свободной энергии напряжений.

D_{cr} – критический (равновесный) размер зерна.

\bar{D} – средний размер зерна аустенита.

γ – зернограничная энергия.

m_{GB} – подвижность высокоугловых границ зерен.

Q_{GB} – энергия активации движения границы.

ε_c – критическая деформация.

ε_p – пиковая деформация.

Z_H – параметр Зинера–Холломона.

X_{DRX} – объемная доля динамически рекристаллизованного материала.

D_{DRX} – размер зерна после динамической рекристаллизации.

X_{MD} – объемная доля метадинамически рекристаллизованного материала.

D_{MD} – размер зерна после прохождения метадинамической рекристаллизации.

k_s – коэффициент пересыщения.

t_{NRX} – температура, при которой рекристаллизация будет полностью подавлена выделениями карбонитридов.

D_P – средний размер рекристаллизованных зёрен.

M – дислокационная подвижность в материале, связанная с коэффициентом самодиффузии.

τ_l – средняя энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации.

d_P – расстояние между дисперсными частицами.

$\dot{\epsilon}$ – скорость деформации.

v_b – скорость движущейся границы.

γ_{GB} – доля мигрирующих границ субзерен.

μ – модуль сдвига.

$\rho_{кр}$ – критическая плотность дислокаций для зарождения.

σ_g – энергия границы зерна.

${}^\gamma X_i^f$ – концентрация i -го компонента в аустенитной матрице ячейки.

${}^\gamma X_i^L$ – концентрация i -го компонента в матрице на границах полевых ячеек.

${}^L R_l^f$ – радиус полевой ячейки, связанной с частицей фазы f l -го размерного интервала.

\tilde{D}_{ij} – парциальные коэффициенты взаимной диффузии в матрице.

G_f – энергия Гиббса одной формульной единицы фазы f .

V_f – объем одной формульной единицы фазы f .

${}^{\gamma b} X_i^{lf}$ – концентрация i -го элемента в аустенитной матрице на границе с частицами фазы f l -го размерного класса.

\bar{V}_γ^a и \bar{V}_f^a – средние атомные объемы аустенитной матрицы и избыточных фаз.

\hat{D}_M – эффективный коэффициент диффузии.

m_f – количество размерных интервалов для частиц фазы f .

N_f – количество частиц фазы f в единице объёма.

S – количество избыточных фаз в сплаве.

${}^f H_l$ – доля частиц данной фазы, попадающих в этот интервал, среди выделений всех составов.

Δn_{crit}^f – изменение доли частиц в размерном интервале, в который попадают частицы критического размера.

R_{crit}^f – критический радиус зародыша для фазы выделения f .

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность и признательность научному руководителю Попову Владимиру Владимировичу и Горбачёву Игорю Игоревичу за научную и методическую консультацию и помощь на всех этапах работы.

Список использованной литературы

1. Lenard, J.G. Mathematical and Physical Simulation of the Properties of Hot Rolled Products / J.G. Lenard, M. Pietrzyk, L. Cser // Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Singapore-Tokyo. Elsevier. – 1999. – P. 364.
2. Janssens, K.G.F. Computational Materials Engineering: An Introduction to Microstructure Evolution / K.G.F. Janssens, D. Raabe, E. Kozeschnik, M.A. Miodownik, B. Nestler // USA: Academic Press, Elsevier. – 2007. – P. 360.
3. Popov, V.V. Simulation of Precipitate Evolution in Fe-Based Alloys, in Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials / V.V. Popov // J.M.P.Q. Delgado. ed. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg – 2013. – P. 215 – 281.
4. Pelizzola, A. Cluster Variation Method in Statistical Physics and Probabilistic Graphical Models / A. Pelizzola // Journal of physics a math. gen. – 2005. – V.24. – P. 309 –339.
5. Вакс, В.Г. О точности различных кластерных методов при описании фазовых переходов упорядочения в ГЦК-сплавах / В.Г. Вакс, Г. Д. Самолюк // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 115. – С. 158 –179.
6. Mohri, T. Cluster Variation Method as a Theoretical Tool for the Study of Phase Transformation / T. Mohri // Metallurgical and materials transactions A. – 2017. –V.48. – P. 2753 – 2770.
7. Chou, K. A General solution model for predicting ternary thermodynamic properties / K. Chou // CALPHAD. – 1995. – V. 19, № 3. – P. 315 – 325.
8. Dogan, A. Composition dependences of thermodynamical properties associate with Pb-free ternary, quaternary and quinary solder systems / A. Dogan, H. Arslan // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – V. 117, № 5. – P. 472 – 486.
9. Śniadecki, Z. Influence of transition metal on glass formability of Y–TM–B (TM = Fe, Ni) system / Z. Śniadecki // Journal of Alloys and Compounds. – 2015 –V. 615, № S1. – P. 40 – 44.
10. Havvatoglu, Y. Thermodynamic Analysis of Martensitic Phase Transformations Observed in Fe–Mn–Si and Fe–Mn–Al–Si Alloys / Y. Havvatoglu // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2017 – V. 70, № 1. – P. 41 – 47.
11. Lukas, H.L. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H.L. Lukas, S.G. Fries, Bo Sundman. – Cambridge University Press. – 2007. – P.324.
12. Hillert, M. Phase Equilibria Phase Diagrams and Phase Transformation Their Thermodynamic Basis / M. Hillert. – Cambridge University Press. – 1998. – P 538.
13. Hillert, M. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts / M. Hillert, L.-I. Staffonsson // Acta Chemica Scand. – 1970. – V. 24, № 10. – P. 3618 – 3626.

14. Harvig, H. An extended version of the regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts / H. Harvig // *Acta Chem. Scand.* – 1971. – V. 25, № 9. – P. 3199–3204.
15. Sundman, B. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications / B. Sundman, J. Agren // *J. of Phys. and Chem. of Solids.* – 1981. – V. 42, № 4. – P. 297– 301.
16. Inden, G. Determination of chemical and magnetic interexchange energies in bcc alloys. III. Application to ferromagnetic alloys / G. Inden // *Z. Metallkd.* – 1977. – V. 68, № 8. – P. 529 – 534.
17. Hillert, M. Model for alloying effects in ferromagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // *CALPHAD.* – 1978. –V. 2, № 3. – P. 227 – 238.
18. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // *CALPHAD.* – 1991. – V. 15, № 4. – P. 317 – 425.
19. Попов, В.В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. II. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe-V-C, Fe-V-N и Fe-V-C-N / В.В. Попов, И.И. Горбачев // *ФММ.* – 2005. – Т. 99, № 3. – С. 69 – 82.
20. Горбачев, И.И. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. III. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe-Ti-C, Fe-Ti-N и Fe-Ti-C-N / И.И. Горбачев, В.В. Попов // *ФММ.* – 2009. – Т. 108, № 5. – С. 513 – 524.
21. Горбачев, И.И. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. IV. Растворимость карбидов, нитридов и карбонитридов в системах Fe-Nb-C, Fe-Nb-N и Fe-Nb-C-N / И.И. Горбачев, В.В. Попов // *ФММ.* – 2010. – Т. 110, № 1. – С. 55 – 64.
22. Frisk, K. An experimental and thermodynamic calculations of phase equilibria in Fe-Mo-C-N system / K. Frisk, B. Uhrenius // *Metall. Mater. Trans.* – 1996. – V. 27A, № 10. – P. 2869 – 2880.
23. Горбачев, И.И. Термодинамическое моделирование системы Fe-V-Nb-C-N на основе CALPHAD-метода / И.И. Горбачев, В.В. Попов // *ФММ.* – 2011. – Т. 111, № 5. – С. 518 – 525.
24. Горбачев, И.И. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с Nb и Ti / И.И. Горбачев, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // *ФММ.* — 2012. — Т. 113. — С. 727—735.

25. Горбачев, И.И. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с V и Ti / И.И. Горбачев, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // ФММ. – 2012. – Т. 113, № 10. – С. 1026 – 1034.
26. Горбачев, И.И. Термодинамические расчеты карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях с V, Nb и Ti / И.И. Горбачев, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // ФММ. – 2014. – Т. 115, № 1. – С. 74 – 81.
27. Sundman, B. The Thermo-Calc databank system / B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson // CALPHAD. – 1985. – V. 9, №2. – P. 153-190.
28. Thermo-Calc Software [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.thermocalc.com>
29. PANDAT [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.computherm.com>
30. NUCLEA [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://thermodata.online.fr>
31. MatCalc [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://matcalc.tuwien.ac.at>
32. Белов, Г.В. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows / Г.В. Белов, В.С. Иориш, В.С. Юнгман // Теплофизика высоких температур. – 2000. – №2. – С. 209 – 214.
33. Попов, В.В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета. / В.В. Попов, И.И. Горбачев // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 98, № 4. – С. 11 – 21.
34. Горбачёв И.И., Попов В.В. IMP Equilibrium // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ– 15.11.2011. № 2011618874.
35. Bjarbo, A. Complex carbide growth, dissolution, and coarsening in a modified 12pct chromium steel. An experimental and theoretical study / A. Bjarbo, M. Hattestrand // Metall. Mater. Trans. – 2001. – V. – P. 19 – 27.
36. Fujita, N. Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel. / N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia, M. Kikuchi // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2004. – V. 12. – P. 273–284.
37. THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science / J-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman // Calphad. – 2002. – V. 26, № 2. – P. 273 – 312.
38. Kozeschnik, E. Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems / E. Kozeschnik, J. Svoboda, F.D. Fischer // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2004. – V. 28. – P. 379 – 382.
39. Cao, W. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation / W. Cao // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2009. – V. 33. – P. 328 – 342.

40. Mandyam, H. Late-stage coarsening dynamics in phase separating systems: simulation results / H. Mandyam, M.E. Glicksman // *Mater. Sci. Eng.* – 1997. – V. A238, № 1. – P.121 – 127.
41. Agren, J. Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys / J. Agren // *J. Phys. Chem.Sol.* – 1982. – V. 43. – P. 385–391.
42. Agren, J. Computer simulations of diffusional reactions in complex steels / J. Agren // *ISIJ International.* – 1992. – V. 32, № 3. – P. 291 – 296.
43. Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory / J. Svoboda, F.D. Fischer, P. Fratzl, E. Kozeschnik. // *Mater. Sci. and Eng. A.* – 2004. – V. 385. – P. 166 – 174.
44. Srinivas, P.B.S. Numerical simulation of precipitate evolution in ferritic–martensitic power plant steels / P.B.S. Srinivas, V.B. Rajkumar, K.C. Hari Kumar. // *CALPHAD.* – 2012. – V. 36. – P. 1– 7.
45. Numerical simulation of the evolution of primary and secondary Nb(CN), Ti(CN) and AlN in Nb-microalloyed steel during continuous casting / S. Zamberger, M. Pudar, K. Spiradek-Hahn, M. Reischl, E. Kozeschnik // *International Journal of Materials Research.* – 2012. – V. 103. – P. 680 – 687.
46. Radis, R.. Numerical simulation of NbC precipitation in microalloyed steel / R. Radis, E. Kozeschnik // *Modelling and simulation in materials science and engineering.* – 2012. – V. 20. – P. 55010 – 55024.
47. Modelling precipitate nucleation and growth with multiple precipitate species under isothermal conditions: Formulation and analysis / D. den Ouden, L. Zhao, C. Vuik, J. Sietsma, F.J. Vermolen // *Computational Materials Science.* – 2013. – V. 79. – P. 933 –944.
48. Dua, Q. A mathematical model coupled to CALPHAD to predict precipitation kinetics for multicomponent aluminum alloys / Q. Dua, W.J. Poole, M.A. Wells // *Acta Materialia.* – 2012. – V. 60. – P. 3830 – 3839.
49. Kampmann, R. Homogeneous second phase precipitation, in. *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment* / R. Kampmann, R. Wagner // Weinheim: Wiley-VCH. – 1991. – V. 5. – P. 213 – 303.
50. Du, Q. Modeling precipitate growth in multicomponent alloy systems by a variational principle/ Q. Du, J. Friis // *Acta Mater.* – 2014. – V.64. – P.411 – 418.
51. Du, Q. A two-dimensional microsegregation model for the description of microstructureformation during solidification in multicomponent alloys: Formulation and behaviour of the model/ Q. Du, A. Jacot // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 3479 – 3493.

52. Okaguchi, S. Computer model for prediction of carbonitride precipitation during hot working in Nb-Ti bearing HSLA Steels / Okaguchi S., Hashimo T // ISIJ International. – 1992. – V. 32, № 3. – P. 283 – 290.
53. Yongmei, X. Mathematical modelling of carbonitride precipitation during hot working in Nb microalloyed steels / X. Yongmei, Y. Xianghua Liu, Guodong Wang // J. Mater. Sci. Technol. – 2006. – V. 22, № 2. – P. 149 – 152.
54. Lissel, L. Modeling precipitation and its effect on recrystallization during hot strip rolling of niobium steels / L. Lissel, G. Engberg, U. Borggren // Conference proceeding of the 3rd international conference on thermomechanical processing of steels, Padua, Italy. – 2008. – P. 12-13.
55. Попов, В.В. Численное моделирование эволюции полидисперсного ансамбля выделений в двухкомпонентном сплаве при изотермическом отжиге / В.В Попов. // ФММ. – 1999. – Т. 87, № 5. – С. 18-25.
56. Popov, V.V. Simulation of dissolution and coarsening of MnS precipitates in Fe-Si / V.V. Popov // Phil. Mag. – 2002. – V. 82, № 1. – P. 17 – 27.
57. Попов, В.В. Моделирование эволюции выделений в многокомпонентных сплавах / В.В. Попов, И.И. Горбачев // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95, № 5. – С. 16 – 25.
58. Popov, V.V. Simulation of VC precipitate evolution in steels with consideration for the formation of new nuclei / V.V. Popov, I.I. Gorbachev, J.A. Alyabieva // Phil. Mag. – 2005. – V. 85, № 22. – P. 2449 – 2467.
59. Liu, W.J. Characterization of critical nucleus/matrix interface: application to Cu-Co alloys and microalloyed austenite / W.J. Liu, J.J. Jonas // Mat. Sci. Tech. – 1988. – V. 5, № 1. – P. 8 – 12.
60. Liu, W.J. Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite / W.J. Liu, J.J. Jonas // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1989. – V. 20A, №4. – P. 689– 697.
61. Горбачев, И.И. Моделирование диффузионного взаимодействия карбонитридных выделений с аустенитной матрицей с учётом возможности изменения их состава / И.И. Горбачев, В.В. Попов, Е.Н. Акимова // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 102, № 1. – С. 22 – 32.
62. Хауман, В. Свариваемые конструкционные стали. В книге: «Статическая прочность и механика разрушения сталей»: Сб. научных трудов. Пер. с немецкого. (Под редакцией В. Даля, В. Антона): – М.: Металлургия. – 1986. – 566 с.
63. Гольдштейн, М.И. Влияние доли и размера дисперсных карбонитридов на размер зерна / М.И. Гольдштейн, В.В. Попов, А.Е. Аксельрод, Л.П. Житова // МиТОМ. – 1989. – № 8. – С. 2 – 7.

64. Попов, В.В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке сталей / В.В. Попов. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2003. – 378 с.
65. Manohar, P.A. Five decades of the Zener equation / P.A. Manohar, M.Ferry, T. Chandara // *ISI International*. – 1998. – V. 38, № 9. – P. 913 – 924.
66. Thompson, G.S. Kinetic model of particle-inhibited grain growth / G.S. Thompson // *A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy*. – Lehigh University. – 2001. – 311 P.
67. Zener, C. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution / C. Zener // *J. Appl Phys.* – 1949. – V. 20. – P. 950 – 953.
68. Gladman, T. On the Theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals / T. Gladman // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1966. – V. 294. – P. 298 – 309.
69. Nishizawa, T. Examination of the Zener relationship between grain size and particle dispersion / T. Nishizawa, I. Ohnuma, K. Ishida // *Materials Transactions, JIM.* – 1997. – V. 38, № 11. – P. 950 – 956.
70. Rios, P.R. Overview no. 62: A theory for grain boundary pinning by particles / P.R. Rios // *Acta Metall.* – 1987. – V. 35. – P. 2805 – 2814.
71. Hillert, M. Inhibition of grain growth by second-phase particles / M. Hillert // *Acta metall.* – 1988. – V. 36, № 12. – P. 3177 – 3181.
72. Gao, N. Austenite Grain Growth Behaviour of Microalloyed Al-V-N and Al-V-Ti-N steels / N.Gao, T.N. Baker // *ISI International*. – 1998. – V. 38. – P. 744 – 751.
73. Evolution of austenite recrystallization and grain growth using laser ultrasonics / S. Sarkar, A. Moreau, M. Militzer, W.J. Poole // *Metall and Mat Trans A.* – 2008. – V.39. – P. 897 – 907
74. Austenite grain growth modelling in weld heat affected zone of Nb/Ti microalloyed linepipe steel / G. Khalaj, H. Yoozbashizadeh, A. Khodabandeh, M. Tamizifar // *Materials Science and Technology.* – 2014. – V. 30, №4. – P. 424 – 433.
75. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – Москва: Металлургия. – 1986. – 480 с.
76. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – М.: МИСИС. – 2005. – 432 с.
77. Sellars, C.M. Modelling microstructural development during hot rolling / C.M. Sellars // *Materials Science and Technology.* – 1990. – V. 6. – P. 1072 – 1081.
78. Quari, L. Mathematical model of microstructure evolution of X60 line pipe steel during CSP hot rolling / Li Quari, Liu Zhcng-dong. // *Journal of iron and steel research.* – 2010. – V. 17, №1. – P. 70 – 78.

79. Kuziak, R. Matematyczne modelowanie zmian mikrostrukturalnych podczas nagrzewania przerobki cieplno-plastycznej i chłodzenia stali perlitycznych / R. Kuziak // *Prace IMZ.* –1997. – V. 49. – P. 3 – 54 (in Polish).
80. Beynon, J.H. Modelling Microstructure and Its Effects during Multipass Hot Rolling / J.H. Beynon, C. Sellars // *ISIJ Int.* – 1992. – V.32. – P. 359 – 367.
81. Yada, H. Prediction of Microstructural Changes and Mechanical Properties in Hot Strip Rolling / H. Yada // Pergamon Press, Winnipeg. – 1987. – P. 105 – 119.
82. Hodgson, P.D. A Mathematical Model to Predict the Mechanical Properties of Hot Rolled C-Mn and Microalloyed Steels / P.D. Hodgson, R.K. Gibbs // *ISIJ Int.* – 1992. – V.32. – P. 1329 – 1338.
83. Roberts, W.L. Hot Rolling of Steel / W.L. Roberts // Marcel Dekker, Inc., New York. – 1983.
84. A microstructural evolution model used for hot strip rolling / R.A. Shulkosky, D.L. Rosburg, J.D. Chapman, K.R. Barnes // *Mater. Sci. and Technol. Conference.* – 2003. – P. 1–17.
85. A Model for Recovery and Recrystallization of Hot Deformed Austenite Considering Structural Heterogeneity/ C. Anan, Nakajima S.Miyahara, S. Nanda, M. Umemoto, A. Hiramatsu, A. Moriya, T. Watanade // *ISIJ Int.* – 1992. – V. 32. – P. 261– 266.
86. Sellars, C.M. Physical Metallurgy of Hot Working and Forming Processes / C.M. Sellars, G.J. Davies // The Metals Soc. – London. – 1979. – P. 3 – 15.
87. Hodgson, P.D. Mathematical Modelling of Recrystallization Processes during the Hot Rolling of Steel: PhD dissertation: 1993 / P.D. Hodgson. – University of Queensland.
88. Avrami, M. Kinetics of Phase Change / M. Avrami // *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS.* – 1939. – V.7. – P. 1103-1112.
89. Medina, H.S. Improved Model for Static Recrystallization Kinetics of Hot Deformed Austenite in Low Alloy and Nb/V Micro-alloyed Steels / H.S. Medina, A. Quispe // *ISIJ Int.* – 2001. – V. 41. – №7. – P. 774 –781.
90. Dutta, B. Effect of Composition and Process Variables on Nb(C, N) Precipitation in Niobium Microalloyed Austenite / B. Dutta, C.M. Sellars // *Mat. Sci. Techn.* – 1987. – V.3. – P.197 – 206.
91. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб перевод с английского под редакцией Б.Я.Любова – Москва – Издательств “МИР”. – 1972.
92. Kocks, U.F. Laws for Work-Hardening and Low-Temperature Creep // *ASME, J. Eng. Ind.* – 1976. – V. 98. – P. 76-85.
93. Mecking, H. Kinetics of Flow and Strain-Hardening / H. Mecking, U.F. Kocks // *Acta Metall.* – 1981. – V. 29. – P. 1865 – 1875.
94. Estrin, Y. A Unified Phenomenological Description of Work Hardening and Creep Based on One-Parameter Models / Y.Estrin, H. Mecking // *Acta Metall.* – 1984. – V. 32. – P. 57–70.

95. Recovery Processes in the Ferrite Phase in C-Mn Steel / A. Smith, H. Luo, D.N. Hanlon, J. Sietsma, S. Zwaag // *ISIJ Int.* – 2004. – V. 44. – №7. – P. 1188–1194.
96. Sandstrom, R. A Model for Hot Working Occurring by Recrystallization / R. Sandstrom, R. Lagneborg // *Acta Metall.* – 1975. – V. 23. – P. 387–398.
97. Estrin, Y. Dislocation Density Related Constitutive Modelling / In: *Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation.* - Krauz A.S. and Krauz K., Academic Press. – 1996. – P. 1865 – 1875
98. Roberts, W. A Nucleation Criterion for Dynamic Recrystallization during Hot Working / W. Roberts, B. Ahlblom // *Acta Metall.* – 1978. – V.26. – P. 801–813.
99. Roucoules, C. Analysis of work hardening and recrystallization during the hot working of steel using a statistically based internal variable model / C. Roucoules, M. Pietrzyk, P.D. Hodgson // *Mater. Sci. Eng.* – 2003. – № A339. – P. 1 – 9.
100. Pietrzyk, M. Application of the Internal Variable Approach to the Simulation of Microstructural Phenomena in Hot Forming of Eutectoid Steel/ M. Pietrzyk, R. Kuziak // *Proc. Conf. EUROMAT95, Padua.* – 1995. – P. 239–244.
101. Pietrzyk, M. Numerical Aspect of the Simulation of Hot Metal Forming Using Internal Variable Method / M. Pietrzyk // *Metall. Foundry Eng.* – 1994. – V. 20. – P. 429 – 439.
102. Modelling the dynamic recrystallization in C–Mn micro-alloyed steel during thermo-mechanical treatment using cellular automata / A. Timoshenkov, P. Warczok, M. Albu, J. Klarner, E. Kozeschnik, R. Bureau, C. Sommitsch // *Comput. Mater. Sci.* – 2014.
103. Горбачев, И.И. Расчеты влияния легирующих добавок (Al, Cr, Mn, Ni, Si) на растворимость карбонитридов в малоуглеродистых низколегированных сталях / И.И. Горбачев, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // *Физика металлов и металловедение.* – 2016. – Т. 117, № 12. – С. 1277–1287.
104. Пасынков А.Ю., Горбачев И.И., Попов В.В. *GenieY* // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 24.06.2016. № 2016619541.
105. Ohtani, H. Thermodynamic analysis of the Fe-Al-C ternary system by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach / H. Ohtani, M. Yamano, M. Hasebe. // *Iron Steel Inst. Jpn. Int.* – 2004. – V. 44, №. 10. – P. 1738 – 1747.
106. A Calphad assessment of Al–C–Fe system with the k carbide modelled as an ordered form of the fcc phase / D. Connetable, J. Lacaze, P. Maugis, B. Sundman // *Calphad.* – 2008. – V. 32, № 2. – P. 361–370.
107. An assessment of the entire Al–Fe system including D03 ordering / B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U. R. Kattner, S. G. Fries // *Acta Materialia.* – 2009. – V. 57. – P. 2896 – 2908.
108. Hillert, M. An Assessment of the Al-Fe-N System / M. Hillert, S. Jonsson. // *Metallurgical transactions A.* – 1992. – V. 23A. – P. 3141–3149.

109. Frisk, K. A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems / K. Frisk // CALPHAD. – 1991. – V. 15, № 1. – P. 79 – 106.
110. Darken, L.S. Solubility of gaseous nitrogen in gamma iron and the effect of alloying constituents-aluminium nitride precipitation / L.S. Darken, R.P. Smith, E.W. Filer // Trans AIME. – 1951. – V. 191. – P. 1174 –1179.
111. Krueger, J. In book “Gases and Carbon in Metals”/ J. Krueger, H.D. Kunze, E. Schuermann // E. Fromm, E. Gebhardt (Eds.) – Springer, Berlin. – 1976. – P. 578-613.
112. Thermodynamic description of the Al–C–Ti system / V.T. Witusiewicz , B. Hallstedt, A.A. Bondar, U. Hecht, S.V. Sleptsov, T.Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 623. – P. 480 – 496.
113. The Al–B–Nb–Ti system III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti / V.T. Witusiewicz, .A. Bondar, U. Hecht, Rex, T.Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 465. – P. 64 –77.
114. Dumitrescu, L.F.S. Reassessment of Ti-C-N based on a critical-review of available assessments of Ti-N and Ti-C / L.F.S. Dumitrescu, M. Hillert, B.A. Sundman // Z. Metallkd. – 1999. – V. 90. – P. 534 –541.
115. Chen, G. Thermodynamic analysis of the Ti-Al-N system / G. Chen, B. Sundman // Journal of Phase Equilibria. – 1998. – V. 19, № 2. – P. 146 –160.
116. Thermodynamic analysis of the Ti-Al-N system / J. Gao, Ch. Li, N. Wang, Zh. Du. // Journal of University of Science and Technology Beijing. – 2008. – V. 15, № 4. – P. 420 –424.
117. The Al–B–Nb–Ti system IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems / V.T. Witusiewicz, .A. Bondar, U. Hecht, T.Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 472. – P. 133 – 161.
118. Saunders, N. System Al–V. In book “Thermochemical Database for Light Metal Alloys (Volume 2)” – A. Ansara, T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds.) – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. – 1998. – P. 95-98.
119. Hillert, M. A thermodynamic assessment of the Fe-Cr-Ni-C system / M. Hillert, C. Qiu. // Metallurgical transactions A. – 1991. – V. 22A, № 10. – P. 2187 – 2198.
120. Lee, B.-J. On the stability of Cr Carbides / B.-J. Lee. // Calphad. – 1992. – V. 16, № 2. – P. 124 – 149.
121. Andersson, J.-O. A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C system / J.-O. Andersson // Met. Trans. – 1988. – V. 19A, № 3. – P. 627 – 636.
122. Kjellqvist, L. Adding C to the thermodynamic description of the Cr-Fe-Ni-O system / L. Kjellqvist, M. Selleby // Calphad. – 2009. – V. 33. – P. 393 – 397.

123. Bratberg, J. An Experimental and Theoretical Analysis of the Phase Equilibria in the Fe-Cr-V-C System / J. Bratberg, K. Frisk. // Metallurgical and materials transactions A. – 2004. – V. 35A, № 12. – P. 3649 – 3663.
124. Khvan, A. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–C system / A. Khvan, B. Hallstedt, C. Broeckmann. // Calphad. – 2014. – V. 46. – P. 24 – 33.
125. Frisk, K. A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system / K. Frisk // Metall. Trans. A. – 1990. – V. 21A, № 9. – P. 2477–2488.
126. Saunders, N. System Cr–Ti .In book “Thermochemical Database for Light Metal Alloys (Version 2.1) (Volume 2)” / N. Saunders //A. Ansara, T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds.) – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. – 1999/2003.
127. Lee, B. -J. A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-V-C system / B. -J. Lee, D. N. Lee // Journal of Phase Equilibria. – 1992. – V. 13, № 4. – P. 349 – 364.
128. Khvan, A. Thermodynamic assessment of Cr–Nb–C and Mn–Nb–C systems / A. Khvan, B. Hallstedt, K. Chang. // Calphad. – 2012. – V. 39. – P. 54 – 61.
129. Lee, B.-J. A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mn-C system / B.-J. Lee. // Calphad. – 1993. – V. 24, № 5. – P. 1017 – 1025.
130. Huang, W. Thermodynamic properties of the Fe-Mn-V-C system / W. Huang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1991. – V. 22, № 9. – P. 1911 – 1920.
131. Khvan, A.V. Thermodynamic description of the Fe–Mn–Nb–C system / A.V. Khvan, B. Hallstedt. // Calphad. – 2012. – V. 39. – P. 62– 69.
132. Huang, W. An assessment of the Fe-Mn system / W. Huang // Calphad. – 1989. – V. 13, № 3. – P. 243 – 252.
133. Thermodynamic assessment of the Mn-C system / D. Djurovic, B. Hallstedt, J. von Appen, R. Dronskowski. // Calphad. – 2010. – V. 34. – P. 279 – 285.
134. Thermodynamic assessment of the Fe–Mn–C system / D. Djurovic, B. Hallstedt, J. von Appen, R. Dronskowski. // Calphad. – 2011. – V. 35. – P. 479 – 491.
135. Ab initio calculations and thermodynamic modeling for the Fe–Mn–Nb system / S. Liu, B. Hallstedt, D. Music, Y. Du. // Calphad. – 2012. – V. 38. – P. 43 – 58.
136. Khvan, A.V. Thermodynamic assessment of Fe–Mn–Nb–N and Nb–C–N systems / A.V. Khvan, B. Hallstedt. // Calphad. – 2013. – V. 40. – P. 10-15.
137. Lee, B.-J. Thermodynamic assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N system / B.-J. Lee // Metall. and Mat. Trans. A. – 2001. – V. 32A, № 10. – P. 2423 – 2439.
138. Qiu, C. Predictive approach to the entropy of manganese nitrides and calculation of the Mn–N phase diagram / C. Qiu, A. Fernandez Guillermet. // Zeitschrift für Metallkunde. – 1993. –V. 84. – P. 11 – 22.

139. Qiu, C. A thermodynamic evaluation of the Fe-Mn-N system / C. Qiu. // *Metallurgical transactions A*. – 1992. – V. 24A. – P. 629 – 645.
140. Gabriel, A. A thermodynamic evaluation of the C-Fe-Ni system / A. Gabriel, P. Gustafson, I. Ansara. // *Calphad*. – 1987. – V. 11, № 3. – P. 203 – 218.
141. Lee, B. -J. Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni liquid phases/ B. -J. Lee // *Calphad*. – 1993. – V. 17, № 3. – P. 251 – 268.
142. Fernández Guillermet, A. Thermodynamic properties of Ni nitrides and phase stability in the Ni-N system / A. Fernández Guillermet, K. Frisk // *International Journal of Thermophysics*. – 1991. – V.12, № 2. – P. 417– 431.
143. Calphad-type assessment of the Fe-Nb-Ni ternary system / M. Mathon, D. Connétable, B. Sundman, J. Lacaze // *Calphad*. – 2009. – V. 33. – P. 136 – 161.
144. Santhy, K. Thermodynamic reassessment of Nb-Ni-Ti system with order–disorder model / K. Santhy, K.C. Hari Kumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 619. – P. 733 – 747.
145. Chen, H. Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system / H. Chen, Y. Du // *Calphad*. – 2006. – V. 30. – P. 308 – 315.
146. Kumar, H. Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram / H. Kumar, P. Wollants, L. Delaey // *Calphad*. – 1994. – V. 18, №1. – P. 71 – 79.
147. Saunders, N. System Ni–V. In book “Thermochemical Database for Light Metal Alloys (Volume 2)” / N. Saunders // A. Ansara, T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds.) – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. – 1998. – P. 261 – 263.
148. Lacaze, J. An assessment of the Fe-C-Si system / J. Lacaze, B. Sundman // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1991. – V. 22, № 10. – P. 2211 – 2223.
149. Miettinen, J. Reassessed thermodynamic solution phase data for ternary Fe-Si-C system / J. Miettinen // *Calphad*. – 1998. – V. 22, № 2. – P. 231-256.
150. Ma, X. The thermodynamic assessment of the Ti–Si–N system and the interfacial reaction analysis / X. Ma, Ch. Li, W. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 394. – P. 138 – 147.
151. Liang, H. Thermodynamic modeling of the Nb-Si-Ti ternary system / H. Liang, Y.A. Chang // *Intermetallics*. – 1999. – V. 7. – P. 561 – 570.
152. Popov, V. V. Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation / V. V. Popov, I. I. Gorbachev, A. Yu. Pasyukov // *Philosophical Magazine*. — 2016. — V. 96. — P. 3632—3653.
153. Горбачёв И.И. Моделирование эволюции ансамбля выделений в сталях с V и Nb / И.И. Горбачёв, В.В. Попов, А.Ю. Пасынков // *Физика металлов и металловедение*. — 2015. — Т. 116. — С. 377—387.

154. Попов В.В. Моделирование эволюции ансамблей выделений нескольких составов в многокомпонентных многофазных системах с распараллеливанием вычислений / В.В. Попов, И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков // *Фундаментальные исследования*. — 2017. — Т. 10. — С. 423—428.
155. Программа для ЭВМ «EvoPCE», патент № 2014616057 / В.В.Попов, И.И.Горбачев, Пасынков А.Ю.; 10.06.2014
156. Ляхович Л.С. Исследование диффузионного массопереноса в многокомпонентных растворах / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Б.М. Хусид // *Изв. АН БССР. Сер. физ.- энерг. наук*. — 1976. — № 4. — С. 116 – 122.
157. Eshelby, J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems / J. D. Eshelby // *Proc. Royal Society, London*. — 1957. — V. A241. — P. 376 – 396.
158. Van Der Merwe, J. H. Crystal Interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals / J. H. Van Der Merwe // *Journal of Applied. Physics*. — 1963. — V. 34. № 1. — P. 117 – 122.
159. Fujita, N. Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel / N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia, M. Kikuchi // *Modelling and simulation in materials science and engineering*. — 2004. — V. 12. — P. 273 – 284.
160. Geise, J. Lattice and grain boundary diffusion of niobium in iron / J. Geise, Ch. Herzig // *Z. Metallk.* — 1985. — V. 76, № 9. — P. 622 – 626.
161. Popov, V.V. Diffusion parameters of carbide-forming elements in Fe–M–C / V.V. Popov // *Def. Diffus. Forum* — 2009. — P. 687–696.
162. Agren, J. A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite. / J. Agren // *Scripta Metall.* — 1986. — V. 20, № 11. — P. 1507 – 1510
163. Grieveson, P. Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron. I. Kinetics of nitrogen solution in gamma -iron / P. Grieveson, E.T. Turkdogan // *Trans. Met. Soc. AIME*. — 1964. — V. 230, № 3. — P. 407– 414.
164. Горбачёв И.И. Прогнозирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений / И.И. Горбачёв, А.Ю. Пасынков, В.В. Попов // *Физика металлов и металловедение*. — 2015. — Т. 116. — С. 1184—1192.
165. Программа для ЭВМ «EvoPCE+», патент № 2015663347 / И.И.Горбачев, В.В.Попов, А.Ю. Пасынков; 16.12.2015
166. Maalekian, M. In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel / M. Maalekian // *Acta Materialia*. — 2012. — V. 60. — P. 1015 –1026.

167. Nonisothermal Austenite Grain Growth Kinetics in a Microalloyed X80 Linepipe Steel / K. Banerjee, M. Militzer, M. Perez, H. Wang // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2010. – V. 41A, №12. – P. 3161 – 3173.
168. Гольдштейн, М.И. Влияние карбонитридов титана на структуру и свойства малоуглеродистых сталей / М.И. Гольдштейн, Л.П. Житова, В.В. Попов // *Физика металлов и металловедение*. – 1981. – Т. 51, № 6. – С. 1245 – 1252.
169. Matsuda, S. Effect of distribution of TiN precipitate particles on the austenite grain size of low carbon low alloy steels. / S. Matsuda, N. Okumura // *Trans. ISIJ*. – 1978. – V. 18, № 4. – P. 198 – 205.
170. Influence of Ti and N contents on austenite grain control and precipitate size in structural steels / S.F. Medina, M. Chapa, P. Valles, A. Ouispe, M.I. Vega // *ISIJ International*. – 1999. – V. 39, No 9. – P. 930 – 936.
171. Zhang, L.P. Effect of TiN Particles and Microstructure on Fracture Toughness in Simulated Heat-Affected Zones of a Structural Steel / L.P. Zhang, C.L. Davis, M. Strangwood. // *Metallurgical and materials transactions A*. – 1999. – V. 30A. – P. 2089 – 2096.
172. Charleux, M. Precipitation Behavior and Its Effect on Strengthening of an HSLA-Nb/Ti Steel / M. Charleux, W.J. Poole. // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2001. – V. 32A. – P. 1635 – 1647.
173. Попов, В.В. Анализ растворимости карбидов, нитридов и карбонитридов в сталях методами компьютерной термодинамики. I. Описание термодинамических свойств. Метод расчета / В.В. Попов, И.И. Горбачев // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 98, № 4. – С. 11-21.
174. Irvin, J. Effect of rolling deformation on niobium carbide particle size distribution in low-carbon steel / J. Irvin, T.N. Baker // *Metal Sci*. – 1979. – V. 13. – P. 228 – 237.
175. Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo / W.-B. Lee, S.-G. Hong, C.-G. Park, S.H. Park // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – V. 33A, No 6. – P. 1689 – 1698.
176. Горбачев И.И. Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали / И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, В.В. Попов // *Физика металлов и металловедение*. — 2018. — Т. 119. — С. 817—826.
177. Горбачев И.И. Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением / И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, В.В. Попов // *Физика металлов и металловедение*. — 2018. — Т. 119. — С. 582—590.

178. Попов В.В. Прогнозирование размера карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали / В.В. Попов, И.И. Горбачёв, А.Ю. Пасынков // *Фундаментальные исследования*. — 2018. — V. — P. 12—16.
179. Пасынков А.Ю., Горбачев И.И., Попов В.В. DeformEvoPCE // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 12.02.2018. №2018612101.
180. Pietrzyk, M. Through-process modelling of microstructure evolution in hot forming of steels / M. Pietrzyk // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2002. – V. 125 – 126. – P. 53 – 62.
181. Hodgson, P.D., Collinson D.S. The calculation of Hot Strength in Plate and Strip Rolling of Niobium Microalloyed Steels / Proc. Symp. Mathematical Modeling of Hot Rolling of Steel. – Ed. Yue S. Hamilton. – 1990. – P. 239 – 250.
182. Laasraoui, A. Prediction of Steel Flow Stresses at High Temperatures and Strain Rates / A. Laasraoui // *Metall. Trans.* – 1991. – V. 22a. – P. 151 – 160.
183. Pavlina, E. J. Effects of combined silicon and molybdenum alloying on the size and evolution of microalloy precipitates in HSLA steels containing niobium and titanium / E. J. Pavlina, C.J. Van Tyne, J.G. Speer // *Materials Characterization*. – 2015. – V. 105 – P. 35 – 46.