

Modelowanie początkowego etapu wzrostu austenitu z przechłodzonej cieczy w układzie Fe-C-Si metodą pola fazowego

M. Wróbel*, A. Burbelko, D. Gurgul

Wydział Odlewnictwa, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: marek.wrobel@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

W pracy przeanalizowane zostały zmiany stężenia węgla i krzemu w fazie ciekłej i fazie γ stopu potrójnego Fe – 3,0% mas. C – 1,5% mas. Si podczas początkowego etapu wzrostu austenitu z przechłodzonej cieczy. Zmiany zachodzące na froncie krystalizacji analizowano poprzez wykorzystanie metody pola fazowego. Parametr pola fazowego ϕ jest związany ze składem fazowym: $\phi = 1$ dla cieczy, $\phi = 0$ dla roztworu stałego. Pole fazowe w tym przypadku nie jest zmienną konserwatywną, a dla opisu jej zmian zastosowano równanie Allen'a-Cahn'a. Za warunek początkowy symulacji przyjęto istnienie nierównowagowego zarodka fazy stałej o składzie chemicznym identycznym ze składem chemicznym przechłodzonej cieczy. W obliczeniach wykorzystano potencjały chemiczne pierwiastków w fazach. Różnica tych potencjałów stanowiła termodynamiczną siłę pędzą przemiany, wywołującą przepływ pierwiastków. Wykazało to, że ścieżki zmian stężenia węgla i krzemu w fazie stałej oraz w cieczy są w znaczącym stopniu odchyłone od równowagowej konody dla układu potrójnego o przyjętym składzie chemicznym. Oznacza to, że przyjęcie równowagowych współczynników rozdziału do wyznaczania zawartości pierwiastków stopowych w początkowym etapie wzrostu zarodka jest daleko idącym uproszczeniem. Przedstawiona metoda symulacji uwzględnia również wzajemny wpływ pierwiastków w obu fazach, w szczególności w austenicie, gdzie stężenie węgla na poziomie znacznie wyższym od wartości równowagowej w istotnym stopniu powoduje obniżenie zawartości krzemu.

Słowa kluczowe: Modelowanie krystalizacji, Pole Fazowe, CALPHAD

1. Wprowadzenie

Znane dotychczasowe modele matematyczne krystalizacji, do wyznaczenia składu chemicznego powstających faz wykorzystują równowagowe współczynniki rozdziału. Oznacza to, że zawartość poszczególnych składników (i) w powstającej fazie stałej (s) jest jednoznacznie związana ze składem chemicznym cieczy macierzystej (l) następującą relacją:

$$X_{i,s} = X_{i,l} \cdot k_i \quad (1)$$

gdzie: k_i – równowagowy współczynnik rozdziału pierwiastka i , $X_{i,l}$, $X_{i,s}$ – odpowiednio: stężenie pierwiastka i w fazie ciekłej i stałej.

W rozwiązaniach modelowych przyjmuje się najczęściej, że współczynniki rozdziału są wartościami stałymi. W układach dwuskładnikowych założenie takie będzie precyzyjnym jedynie dla specyficznego kształtu linii likwidus i solidus (np. gdy są to proste przecinające się w temperaturze likwidus czystego składnika).

2. Opis modelu

W modelu krystalizacji wielofazowej, zarówno temperaturę likwidus cieczy wieloskładnikowej, jak i zależne od temperatury zawartości poszczególnych składników w każdej z faz w warunkach równowagi termodynamicznej można wyznaczać za pomocą narzędzi CALPHAD [1, 2]. Skrót ten pochodzący początkowo od ang. *CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams (Obliczanie diagramów fazowych) dzisiaj ma bardziej precyzyjne traktowanie, a mianowicie: *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* (Komputerowe połączenie diagramów fazowych i termochemii) [3].

Metoda Calphad pozwala również na wyznaczenie współczynników rozdziálu w warunkach równowagi termodynamicznej. Wiadomo natomiast, że z powodu nierównowagowego charakteru krystalizacji w warunkach przemysłowych wartość tego współczynnika może zależeć od szybkości krystalizacji.

Wiadomo, że P faz w układzie S -składnikowym będzie znajdować się w warunkach równowagi termodynamicznej, jeżeli dla każdego ze składników będzie spełniony warunek jednakowego potencjału chemicznego jego atomów w poszczególnych fazach:

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,P} \quad \text{dla } i = 1 \dots S \quad (2)$$

W przypadku, gdy warunek (2) dla dowolnego pierwiastka i oraz dowolnej pary faz α i β nie jest spełniony, wypadkowy strumień dyfuzyjny atomów tego składnika spowodowany różnicą potencjałów $\mu_{i,\alpha}$ i $\mu_{i,\beta}$ będzie dążył do wyrównania potencjałów chemicznych tego pierwiastka w sąsiednich fazach. Natężenie przepływu jest proporcjonalne do różnicy tych potencjałów:

$$j_{i,\alpha/\beta} = K_{i,\alpha/\beta} (\mu_{i,\alpha} - \mu_{i,\beta}) \quad (3)$$

gdzie $K_{i,\alpha\beta}$ – współczynnik kinetyczny.

W sytuacji, gdy sąsiadują ze sobą obszary tej samej fazy o zróżnicowanym składzie chemicznym współczynnik kinetyczny jest równy odpowiedniemu współczynnikowi dyfuzji. W modelu zaproponowano, w przypadku kontaktu pomiędzy dwoma fazami, wyznaczać współczynnik kinetyczny jako średnią ważoną współczynników dyfuzji sąsiadujących faz, wykorzystując jako wagę wartość zmiennej pola fazowego.

W pracy przedstawiono wyniki modelowania w przestrzeni jednowymiarowej początkowego etapu wzrostu ziarna austenitu w układzie trójskładnikowym Fe-C-Si. W modelu założono warunki izotermiczne przemiany.

Równanie Allen'a-Cahn'a [4, 5]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_{\phi} \left[\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon_{\phi}^2 \nabla^2 \phi \right] \quad (4)$$

zostało wykorzystane do wyprowadzenia równania różnicowego na ewolucję pola fazowego ϕ

$$\phi^{n+1} = \phi^n + \Delta t \cdot \left\{ M_{\phi} \varepsilon_{\phi}^2 \cdot \left[\nabla^2 \phi - \frac{W_A}{\varepsilon_{\phi}^2} \cdot \frac{dg}{d\phi} \right] - M_{\phi} (f_{FCC} - f_{LIQ}) \cdot \frac{dp}{d\phi} \right\} \quad (5)$$

gdzie:

- ϕ^n, ϕ^{n+1} – wartość zmiennej ϕ w bieżącym i kolejnym kroku czasowym;
- Δt – krok czasowy;
- M_{ϕ} – dodatnia mobilność związana z kinetyką interfejsu;
- ε_{ϕ} – współczynnik gradientu energii swobodnej;
- W_A – bariera energetyczna przejścia pomiędzy fazami;
- $g(\phi)$ – funkcja z dwoma minimami;
- $p(\phi)$ – funkcja interpolacyjna;
- f_{FCC} – molowa energia swobodna austenitu;
- f_{LIQ} – molowa energia swobodna cieczy.

Dla zadanego składu chemicznego oraz temperatury wyznaczono równowagę termodynamiczną i potraktowano molową wartość energii swobodnej austenitu (f_{FCC}) jako punkt odniesienia – minimum energii swobodnej, do której dąży rozważany układ. Następnie wyznaczono, dla tych samych warunków, molową wartość energii swobodnej cieczy z zastrzeżeniem, że brak jest obecności fazy stałej – model przechłodzonej cieczy. Różnica pomiędzy tymi wartościami stanowi energię pędną krystalizacji. Parametry równania (5) wybrano na podstawie danych i relacji podanych w [6, 7].

Rozwiązanie numeryczne równań różniczkowych dyfuzji przeprowadzono za pomocą oprogramowania własnego nazywanego dalej Modułem Krystalizacji (MK). Opisane wyżej obliczenia termodynamiczne zostały wykonane za pomocą oprogramowania Thermo-Calc.

Przesyłanie danych pomiędzy MK a narzędziem CALPHAD w modelu jest realizowane poprzez wykorzystanie interfejsu TQ (w przyszłych wersjach oprogramowania moduł interfejsu otrzyma nazwę – SDK od Software Development Kit).

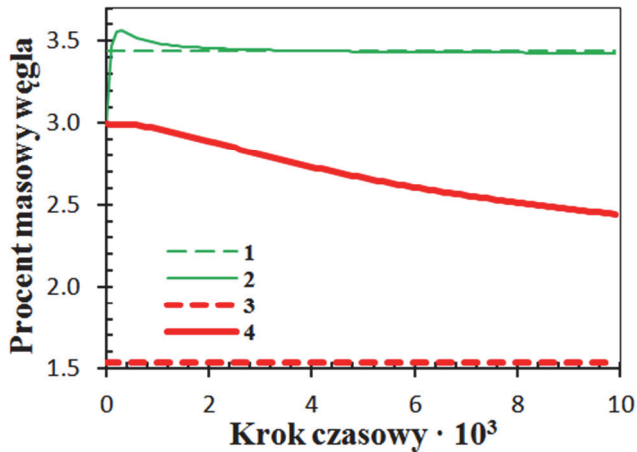
3. Warunki i wyniki symulacji

Obliczenia przeprowadzono w układzie jednowymiarowym dla stopu potrójnego Fe-C-Si o zawartości węgla 3,0 % mas. i zawartości krzemu 1,5% mas. w warunkach izotermicznych ($T = 1200$ °C). Do rozwiązania równań modelowych zastosowano metodę różnic skończonych. Obliczenia wykonano na siatce o kroku 0,5 μm . Założono, że w momencie czasu $t = 0$ w układzie występują przechłodzona faza ciekła ($\phi = 1$) oraz zarodek fazy stałej ($\phi = 0$) o jednakowym składzie chemicznym. Założono również istnienie interfejsu pomiędzy tymi fazami, szerokość którego początkowo jest równa trzem krokom siatki (wartości ϕ w tych komórkach wynoszą odpowiednio 0,25, 0,50 i 0,75). Obliczenia wykonano z krokiem czasu $\Delta t = 1$ μs .

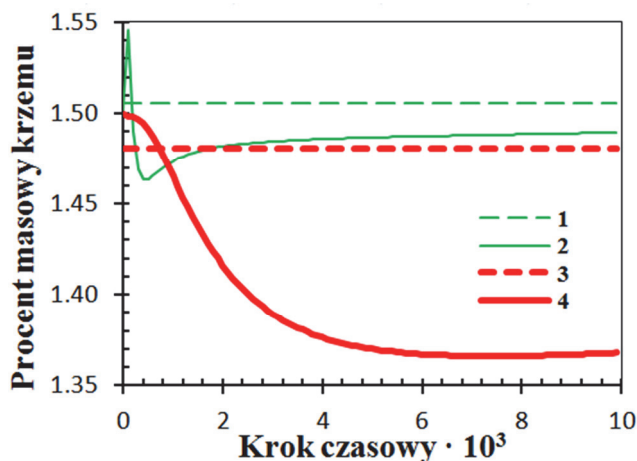
Na rysunku 1 przedstawiono zmianę stężenia węgla w czasie dla komórek fazy ciekłej i stałej przylegających do interfejsu. Na wykresie liniami przerywanymi wskazano poziom równowagowego stężenia węgla w tych fazach, wyznaczony za pomocą oprogramowania Thermo-Calc dla analizowanego stopu w temperaturze 1200 °C. Na rysunku 2 natomiast przedstawiono analogiczne dane dotyczące krzemu.

Początkowa zawartość tak węgla, jak i krzemu w cieczy jest niższa od wartości równowagowej. Pierwsze kroki czasowe skutkują szybkim nadrobieniem tego braku. Wartość zmiennej ϕ w komórkach interfejsu w bardzo krótkim czasie zbliża się do zera, co oznacza zakończenie krystalizacji cieczy w danych komórkach i powstanie silnie przesyconego roztworu stałego. Redystrybucja węgla i krzemu pomiędzy fazami ciekłą a stałą

skutkuje nagłym wzrostem stężenia obu pierwiastków w cieczy ponad wartość równowagową. Dopiero w kolejnych krokach rozwój procesów dyfuzyjnych powoduje redystrybucję tych pierwiastków pomiędzy wąską strefą przylegającą do frontu krystalizacji a oddalonym od tego miejsca obszarem fazy ciekłej.



Rys. 1. Zmiana stężenia węgla w czasie w komórkach przyległych do interfejsu, 2 – po stronie cieczy, 4 – po stronie austenitu. Linie przerywane 1, 3 – wartości równowagowe odpowiednio dla cieczy i austenitu

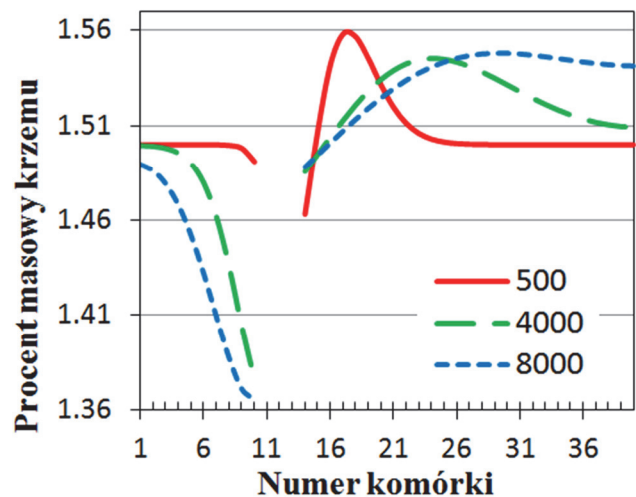


Rys. 2. Zmiana stężenia krzemu w czasie w komórkach przyległych do interfejsu, 2 – po stronie cieczy, 4 – po stronie austenitu. Linie przerywane 1, 3 – wartości równowagowe odpowiednio dla cieczy i austenitu

Stężenie węgla w cieczy, bezpośrednio przy froncie krystalizacji, osiąga wartość równowagową po około 5000 krokach. Analizując rozkład krzemu przy granicy międzyfazowej obserwuje się w etapie początkowym stosunkowo wysokie zmiany, co może być wytłumaczone wolniejszą dyfuzją tego pierwiastka oraz oddziaływaniem krzyżowym stężenia jednego z pierwiastków na potencjał chemiczny innego. Po tych wahaniami w zakresie (1,55 ... 1,46) % mas. stężenie krzemu zaczyna asymptotycznie wzrastać do wartości równowagowej, ale wyraźnie wolniej, niżeli w przypadku węgla.

W austenicie obserwujemy bliską do liniowej zmianę stężenia węgla w kontakcie z granicą międzyfazową, natomiast jego wartość cały czas pozostaje na poziomie znacznie wyższym od wartości równowagowej. Powoduje to silne obniżenie stężenia krzemu: do minimalnej wartości 1.366% mas., podczas gdy dla zadanej temperatury stężenie równowagowe krzemu w austenicie wynosi 1.481% mas. Po blisko 7400 kroku czasowym stężenie węgla w rozpatrywanej komórce osiąga na tyle niską wartość, że zahamowany zostaje ubytek krzemu, a stężenia obu pierwiastków zaczynają dążyć do wartości równowagowej: węgiel od wyższych zawartości, krzem od niższych.

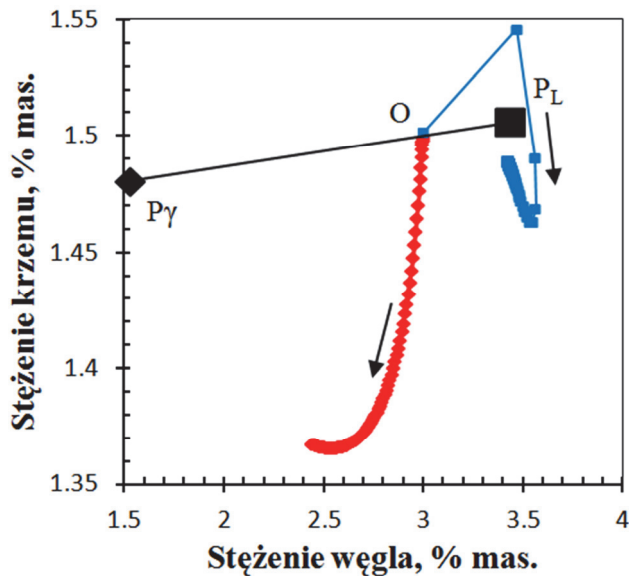
Na rysunku 3 przedstawiono profil stężenia krzemu w komórkach jednofazowych przylegających do interfejsu. Można zaobserwować falę zwiększonej koncentracji tego pierwiastka przesuwającą się w głąb fazy ciekłej. W miarę ubożenia austenitu w węgiel energia pędna przemiany będzie kierować tą nadmiarową zawartość krzemu z powrotem do austenitu. Ciecz jest więc chwilowym rezerwuarem krzemu dla silnie przesyconego węglem austenitu.



Rys. 3. Zmiany profilu stężenia krzemu w austenicie (po lewej) oraz w cieczy (po prawej); liczby oznaczają numery kroków czasowych

Na rysunku 4 naniesiono ścieżkę zmian składu chemicznego fazy ciekłej i fazy stałej w kontakcie z granicą międzyfazową. Na rysunku tym dodano również punkty odpowiadające zawartościom równowagowym węgla i krzemu w austenicie (P_γ) i fazie ciekłej (P_L) dla analizowanej temperatury.

Znane modele matematyczne krystalizacji jako miarę siły pędnej wykorzystują przechłodzenie poniżej temperatury likwidus. W modelach takich przyjmuje się, że stężenie dodatków w roztworach ciekłym i stałym w kontakcie z granicą międzyfazową może być wyznaczone na podstawie równowagowych współczynników rozdziału. Opisanie wyżej wyniki obliczeń świadczą o tym, że w układach wieloskładnikowych na etapie początkowym wzrostu zarodków jest to daleko idące uproszczenie. Przy takim założeniu skład chemiczny warstwy przygranicznej analizowanych faz może zmieniać się wyłącznie wzdłuż linii ($O-P_\gamma$) i ($O-P_L$) na rysunku 4.



Rys. 4. Ścieżka zmian składu chemicznego fazy ciekłej (prawa krzywa) i fazy stałej (lewa krzywa) w kontakcie z granicą międzyfazową; równowagowe zawartości: P_γ – w austenicie, P_L – w fazie ciekłej

4. Wnioski

Zastosowanie wartości różnicy potencjałów chemicznych poszczególnych składników stopu w sąsiadujących fazach jako termodynamicznej siły pędnej przemiany w zadaniach modelowania przemian fazowych pozwala na bardziej szczegółowe uwzględnienie zmian stężenia tych pierwiastków w sąsiadujących fazach.

Modelling of Initial Stage of Austenite Growth in Fe-C-Si System Using Phase-Field Method

In the paper changes of carbon and silicon concentration in liquid phase (L) and solid phase (γ) have been analysed for a triple alloy Fe-C-Si with the composition C – 3.0wt% and Si – 1.5wt%. The analysis was conducted at the initial stage of an austenite growth in the undercooled liquid. The changes occurring at the solidification front were analysed using the Phase Field method (PF). The phase field parameter ϕ is connected with the phase composition of the cell: $\phi = 1$ for the liquid, $\phi = 0$ for the solid phase. The phase field, in this case, is a non-conserved variable and for its description the Allen-Cahn equation was used. As an initial condition of the simulation it was assumed that the austenite nucleus had the same composition as the undercooled liquid. In the calculation chemical potential for each element in each phase was used. The difference in the chemical potential between phases was treated as the thermodynamic driving force of transformation causing the diffusion of the elements. This showed that the paths of carbon and silicon concentration changes in the solid and liquid are substantially deviated from the tie line for the triple alloy with fixed concentration. This means that the adoption of the equilibrium distribution coefficients at the initial stage of the nucleus growth is a big simplification. Presented method of the simulation takes also into account the mutual influence of the elements in both phases, in particular in the austenite where the carbon concentration is much higher than the equilibrium value causing reduction of the silicon concentration.

W porównaniu ze znanymi modelami, wykorzystującymi przechłodzenie jako miarę termodynamicznej siły pędnej przemian fazowych, proponowany model pozwala odwzorować nierównowagowy charakter przemiany i ścieżkę zmian składów chemicznych faz w strefie granicy międzyfazowej.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach projektu AGH nr 15.11.170.483.

Literatura

- [1] Saunders, N., Miodownik, A.P. (1998). *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Elsevier, p. 478.
- [2] Lukas, H., Fries, S.G., Sundman B. (2007). *Computational Thermodynamics. The Calphad Method*. Cambridge University Press, p. 324.
- [3] Calphad. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Elsevier.
- [4] <http://www.journals.elsevier.com/calphad/>
- [5] Provatas, N., Elder, K. (2010). *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [6] Boettinger, W. J. et al. (2002). *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32, pp. 163–194.
- [7] Warren, J.A., Boettinger, W.J. (1995). *Acta Metall. Mater.*, Vol 43, No. 2, pp. 689-703.
- [8] Fraś, E., Kapturkiewicz, W., Burelko, A. (1996). *Mat. Sci. For.*, Vols 215-216, pp. 443-450.