

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

**ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ
СОСТОЯНИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ МОДИФИКАТОРОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 X 1947)

Явление естественного или искусственного модифицирования, т. е. влияние незначительных количеств примесей, в том числе посторонних включений (взвеси, планктона, мути), а также внешних воздействий, фактически определяет своеобразие конкретного процесса кристаллизации из жидкого состояния или перекристаллизации в твердом состоянии. В реальных процессах кристаллизации или перекристаллизации явление модифицирования в указанном выше смысле часто определяет склонность вещества к переохлаждению, характер и распределение структуры, в том числе величину образующихся кристаллитов новой фазы, а также появление нестабильных (метастабильных) промежуточных состояний.

Целью настоящей статьи является рассмотрение механизма воздействия модификаторов-включений на процесс кристаллизации с точки зрения ранее развитой теории спонтанной кристаллизации⁽¹⁻³⁾ и классификация модификаторов по характеру механизма воздействия на процесс кристаллизации. Мы будем рассматривать поставленные вопросы в общем виде применительно к условиям перекристаллизации в твердом состоянии. В основу классификации мы берем характер влияния модификаторов на химический потенциал окружающих слоев исходной фазы.

По механизму своего воздействия модификаторы могут быть разделены на три больших класса: а) модификаторы, влияющие на процесс перекристаллизации в виде твердых посторонних включений, обычно находящихся в высокодисперсном состоянии; б) модификаторы, входящие в твердый раствор и влияющие на процесс перекристаллизации благодаря изменению состава границ раздела фаз; наконец, в) различного рода воздействия, создающие неоднородность физического строения вещества, следовательно, неоднородность величины термодинамического потенциала, а отсюда в ряде случаев и химического состава в различных участках. Примером такого воздействия может явиться холодная пластическая деформация. Это деление несомненно условно.

Модификаторы первого класса в свою очередь могут быть подразделены на три типа. Модификаторы первого типа химически не взаимодействуют с окружающими слоями исходной или образующейся фазы и кристаллографически не изоморфны этим фазам. Модификаторы второго типа химически взаимодействуют с окружающей средой, изменяя состав прилежащих слоев. Модификаторы третьего типа химически нейтральны по отношению к окружающей среде, но

кристаллографически изоморфны с равновесной или метастабильной возникающей фазой. Очевидно, что реальные модификаторы несут в себе черты каждого из трех указанных типов. Модификаторами второго класса являются поверхностно-активные вещества, входящие в раствор в исходной и образующейся фазах; их действие подробно рассмотрено В. К. Семенченко (4).

Основываясь на предложенной классификации, рассмотрим кратко механизм действия модификаторов первого класса — твердых включений.

Действие модификаторов первого типа этого класса (включений, химически не реагирующих и не обладающих кристаллографическим сродством с исходной или возникающей фазой) основано на появлении искажений кристаллической решетки исходной фазы I вблизи включений II в силу главным образом различия поверхностных энергий. Возможны два противоположных случая:

$$\sigma_{II} > \sigma_I, \quad (1)$$

$$\sigma_{II} < \sigma_I. \quad (2)$$

В первом — между атомами исходной фазы в поверхностном слое существуют силы растяжения. Во втором — между атомами исходной фазы в поверхностном слое существуют силы сжатия.

Очевидно, что как в первом, так и во втором случае искажение кристаллической решетки, обусловленное разностью поверхностных энергий, распространяется на известную глубину, постепенно затухая, и, таким образом, можно говорить о толщине поверхностного слоя на границе раздела фаз. Искажение кристаллической решетки в поверхностном слое обуславливает изменение удельной свободной энергии исходной фазы, являющейся, следовательно, функцией расстояния от включения,

$$F_{I_r} = F_{I_\infty} + F_x, \quad (3)$$

где F_x — дополнительная часть свободной энергии, обусловленная наличием искажений

В качестве модификаторов рассматриваемого типа непосредственное значение имеют частицы, отвечающие соотношению (1). При этом следует рассматривать две возможности. Мы ограничимся случаем, когда наличие искажений не обуславливает перераспределения компонентов твердого раствора и, следовательно, не изменяет энтропии смешения в поверхностном слое. Это имеет место, например, в однокомпонентной системе. Второй случай — противоположный. Он будет рассмотрен нами в дальнейшем отдельно.

Если положить, что энергия, привнесенная искажениями, в зависимости от расстояния от включения изменяется по экспоненциальному закону (5)

$$U_r = k_2 e^{-k_1(r/r_0)}, \quad (4)$$

то

$$F_{I_r} = -U_{I_\infty} + k_2 e^{-k_1(r/r_0)} - T(S_\infty + S_r). \quad (5)$$

Допуская, что энтропия мало изменяется в поверхностном слое, можно приближенно написать:

$$F_{I_r} = F_{I_\infty} + k_2 e^{-k_1(r/r_0)}. \quad (6)$$

В приведенных выражениях k_1 и k_2 — константы, r_0 — эффективный радиус включений, фактически всегда несколько больший, чем дей-

ствительный их радиус при сферической форме частиц. С этой точки зрения максимум напряжений достигается на некотором незначительном расстоянии от действительной границы раздела.

При условии изотермичности процесса число спонтанно возникающих зародышей новой фазы критического размера в единицу времени непревращенного объема исходной фазы определяется выражением (2)

$$W_3 = \frac{B_3}{n_3^{3/2}} e^{-\frac{A_3 + A_2 + A_1 + U}{kT}},$$

где B_3 — константа, характеризующая вещество; n_3 — число атомов в зародыше; A_3 , A_2 , A_1 — работа возникновения, соответственно, трехмерного, двумерного и одномерного зародышей; U — теплота «разрыхления» — активации.

Как следует из самого определения критической величины зародышей новой фазы, размер их при постоянной температуре определяется разностью удельных свободных энергий возникающей и исходной фаз или степенью пересыщения, уменьшаясь с ее возрастанием. При этом работа возникновения зародышей критического размера резко падает, что приводит к значительному увеличению вероятности возникновения трехмерных зародышей. Наиболее благоприятные условия в этом смысле создаются вблизи включений модификаторов. Скорость возникновения трехмерных и двумерных зародышей новой фазы в рассматриваемом случае более чувствительна к возрастанию пересыщения за счет напряжений, чем в случае переохлаждения, благодаря тому, что при этом не происходит понижения температуры, в то время как при переохлаждении увеличение степени пересыщения достигается путем снижения температуры. Важным обстоятельством является также уменьшение теплоты разрыхления в результате напряжений:

$$U_r \sim U_0 - k_3 e^{-k_3(r/r_0)}. \quad (7)$$

Это обстоятельство приводит к увеличению числа перемещающихся атомов внутри исходной фазы и, следовательно, к еще большему увеличению числа возникающих зародышей новой фазы вблизи включений.

Эффективность действия модификаторов рассматриваемого типа зависит от разности поверхностных энергий матрицы и включений, что приблизительно пропорционально разности теплот сублимаций, а также от степени дисперсности включений. При увеличении степени дисперсности и при одном и том же весовом количестве включений растет суммарная поверхность границ раздела фаз, оказывающая влияние на процесс перекристаллизации. Кроме того, с увеличением степени дисперсности, т. е. с уменьшением радиуса кривизны частиц, возрастает степень пересыщения на границах раздела фаз, как это следует из соотношения Томсона — Фрейндлиха. Практически предельная величина степени дисперсности этого рода включений определяется способностью их к укрупнению (коагуляции) (6).

Следует отметить, что включения-модификаторы первого типа, увеличивая число перемещающихся атомов, способствуют переходу из метастабильного состояния в стабильное (например графитизации чугуна и т. п.).

С этой же точки зрения следует ожидать, что включения могут оказать существенное влияние на величину зерен кристаллитов. В условиях перекристаллизации, при превращении одной модификации в другую или при рекристаллизации наличие в большом количестве включений подобного типа облегчает появление центров кристаллизации и в силу этого обстоятельства приводит к измельчению

структуры. Однако при повышении температуры или при существенном увеличении времени процесса наличие включений, увеличивающих число перемещающихся атомов, приводит к ускорению процесса собирательной (поверхностной) рекристаллизации и, следовательно, к более интенсивному росту зерна.

Иной механизм влияния модификаторов второго типа — включений, химически не взаимодействующих с матрицей, не растворяющихся, но обладающих известным „кристаллографическим родством“. Под „кристаллографическим родством“ мы понимаем наличие общих по структуре и по размерам кристаллографических элементов и, следовательно, „размерного и ориентационного соответствия“, согласно терминологии П. Д. Данкова (7, 8). В этом случае новая фаза может возникнуть непосредственно на включении как на подкладке и продолжать расти закономерно кристаллографически ориентированной по отношению к этой подкладке. Модификаторы указанного типа представляют собой более или менее готовые центры кристаллизации; вероятность возникновения двумерных зародышей новой фазы на гранях этих включений приблизительно соответствует вероятности возникновения двумерных зародышей на гранях трехмерных зародышей новой фазы. Условие (1) для модификаторов этого типа не является необходимым. Однако при его выполнении действия модификаторов второго типа будут нести известные черты действия модификаторов первого типа.

В случае, если у модификаторов рассматриваемого второго типа существует ориентационное и размерное соответствие не с равновесной образующейся фазой, а с одной из возможных метастабильных фаз, свободная энергия которой не слишком сильно отличается от свободной энергии равновесной фазы, наличие модификатора обусловит направление кристаллизации и появление метастабильной фазы в широком диапазоне переохлаждений (в качестве примера можно указать выделение θ' фазы при дисперсионном твердении Cu—Al-сплавов). Очевидным требованием в этом случае для реализации процесса появления метастабильного состояния является выполнение условия, чтобы вероятность возникновения двумерного зародыша метастабильной фазы ($W_{2м}$) была во всяком случае выше вероятности возникновения двумерного ($W_{2с}$) и трехмерного ($W_{3с}$) зародышей стабильной фазы. Это возможно, если работа возникновения двумерного ($A_{2м}$) и одномерного ($A_{1м}$) зародышей метастабильной фазы на грани модификатора меньше суммы работы возникновения трехмерного ($A_{3с}$), двумерного ($A_{2с}$) и одномерного ($A_{1с}$) зародышей стабильной фазы в объеме исходной фазы или вблизи модификатора:

$$A_{2м} + A_{1м} \ll A_{3с} + A_{2с} + A_{1с}. \quad (8)$$

В случае, если между модификатором и возникающей метастабильной фазой нет достаточно удовлетворительного размерного и ориентационного соответствия, но тем не менее включения облегчают возникновение зародышей метастабильной фазы, то ее появления следует ожидать при значительных переохлаждениях, как это отмечалось ранее (9).

Поступило
22 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Сирота, ДАН, 51, № 4 (1946). ² Н. Н. Сирота, ДАН, 52, № - (1946). ³ Н. Н. Сирота, ДАН, 50, 343 (1945). ⁴ В. К. Семенченко, Сб. Модифицирование чугуна, изд. АН СССР, 1942, стр. 22. ⁵ N. F. Mott and Nabarro Proc. Phys. Soc., 52, 86 (1940). ⁶ Н. Н. Сирота, ДАН, 40, № 6 (1943). ⁷ П. Д. Данков, ДАН, 23, 548 (1939). ⁸ П. Д. Данков, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, в. 1, 82 (1943). ⁹ Н. Н. Сирота, ДАН, 50, 337 (1945).