

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ФАЗЫ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 11 VIII 1950)

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением температурной зависимости устойчивости переохлажденной фазы в случае нонвариантных изотермических превращений.

Изменение устойчивости переохлажденной фазы в зависимости от температуры изотермического превращения и форма S-образной * кривой, характеризующей эту устойчивость, в главных чертах объясняются суммарным действием скорости возникновения центров превращения и линейной скорости их роста (1). Впервые нами была дана в полуколичественной форме температурная зависимость устойчивости переохлажденной фазы на основе общей теории кристаллизации (2).

Исходя из соотношения А. Н. Колмогорова ** (3), логарифм времени превращения исходной фазы на m процентов будет равен:

$$\lg \tau_m = 1/4 (\lg k'_m - \lg w_3 - 3 \lg c), \quad (1)$$

где $k'_m = -\frac{3}{\pi} \ln \left(1 - \frac{m}{100}\right)$; c — линейная скорость роста, в первом приближении равная $w_2 \delta f$, причем w_2 — скорость возникновения двумерных зародышей на единице поверхности растущей грани кристалла новой фазы; δ — толщина двумерного зародыша; w_3 — скорость возникновения зародышей новой фазы в единице объема непревращенной исходной фазы; f — величина поверхности растущей грани кристалла.

Величины w_2 и w_3 мы найдем из ранее выведенных нами формул, полученных на основе общего метода Гиббса — Фольмера. Приводим эти формулы в несколько упрощенном виде:

$$w_3 = \frac{B_3}{n_3} e^{-\frac{\lambda_3 A_3 + k_3 n_3 (T \Delta S_c + \varepsilon_g + k T B_3) + u}{kT}}, \quad (2)$$

$$w_2 = \frac{B_2}{n_2} e^{-\frac{\lambda_2 A_2 + k_2 n_2 (T \Delta S_c + \varepsilon_g + k T B_2) + u}{kT}}, \quad (3)$$

где $B_3 = M_3 N \nu$, причем $M_3 \simeq 10^2$; $B_2 = M_2 N \nu^2 \delta$, причем $M_2 \simeq 2$; ν — характеристическая частота колебания атомов; A_3 и A_2 — работа образования соответственно трехмерных и двумерных зародышей новой фазы, учитывая лишь роль поверхностного натяжения на границе раздела фаз; ΔS_c — изменение энтропии при переходе от исходной фазы к возникающей вследствие изменения упорядочения; $k B_2$ — изменение

* Мы будем пользоваться этим установившимся термином, хотя ограничимся рассмотрением лишь верхней части S-образной кривой (до мартенситной точки).

** Формула Колмогорова справедлива для трехмерного роста новой фазы в случае бесконечно большого объема исходной фазы.

*** В дальнейшем постоянные коэффициенты $\lambda_3, \lambda_2, k_3, k_2$, близкие к единице, мы опускаем.

энтропии вследствие изменения состава; u — свободная энергия активации; n_2, n_3 — число атомов в двумерном и трехмерном зародышах; ϵ_g — работа упругой деформации вследствие объемных изменений, отнесенная к одному атому.

Подставляя значения w_2 и w_3 из (2) и (3) в выражение (1), получим:

$$\lg \tau_m = \frac{1}{4} \lg k'_m + \frac{1}{4} \lg \frac{n_2^3 n_3}{B_2^3 B_3 \delta_2^3} + \frac{\frac{1}{4} A_3 + A_2 + (kTB_2 + T\Delta S_c + \epsilon_g) \left(\frac{n_3}{4} + n_2 + n_1 \right) + u}{2,3 kT} + \text{const.} \quad (4)$$

Как убедительно показал П. Д. Данков⁽⁴⁾, при наличии размерного и ориентационного соответствия возникшей фазы с исходной скорость возникновения трехмерных зародышей определится работой возникновения двумерных зародышей. В этом случае:

$$w_3 = \frac{B_3}{n_2} e^{-\frac{\lambda_2 A_2 + k n_2 (T\Delta S_c + \epsilon_g + kTB_2) + u}{kT}}, \quad (3a)$$

$$\lg \tau_m = \frac{1}{4} \lg k'_m + \frac{1}{4} (\lg B_2 - \lg B_3) - \lg w_2 - \frac{3}{4} \lg \delta_3 + \text{const.} \quad (5)$$

На рис. 1 приведены кривые устойчивости переохлажденной фазы в зависимости от переохлаждения для периода полупревращения,

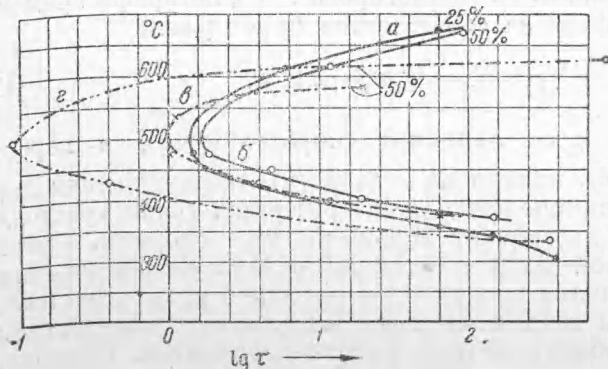


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных (а, б) и теоретических, (в, г) кривых, а, б — сталь У-10; а — $Q = 7200$, $U = 69000$, $T_k = 1000^\circ$; в — $Q = 5400$, $U = 69000$, $T_k = 1000^\circ$

рассчитанные по формулам (4) и (5), и экспериментальная кривая для углеродистой стали*.

Сопоставление расчетных кривых с экспериментальной показывает, что, во-первых, полученные соотношения, в основном, правильно отражают действительный ход процесса; при этом, во-вторых, кривая устойчивости переохлажденного аустенита

эвтектоидной стали правильно описывается выражением для случая существования размерного и ориентационного соответствия исходной и возникающей фаз.

Влияние мерности роста новой фазы. При пользовании формулой Колмогорова мы исходили из представления о трехмерном росте зародышей новой фазы⁽⁵⁾. Однако в реальных процессах превращения по мере понижения температуры превращения снижается мерность роста новой фазы, как это следует, прежде всего, из рассмотрения экспериментальных данных.

Вероятной причиной понижения мерности и появления игольчатости новой фазы является упругая деформация, возникающая при превращении.

* Эксперименты были проведены на аниметре системы Н. С. Акулова. Состав исследуемой стали в вес. % С 0,97, Мп 0,20, S + P 0,04, Si 0,16.

Вследствие того, что с изменением мерности роста новой фазы изменяется характер кинетической кривой превращения, происходит изменение относительного времени достижения определенных стадий превращения. В частности, по мере понижения мерности роста новой фазы уменьшается величина условного „инкубационного“ периода превращения. Сопоставление относительного времени превращения (в единицах периода полупревращения) переохлажденного аустенита углеродистой стали (У-10) в зависимости от переохлаждения с относительным временем превращения в зависимости от изменения мерности

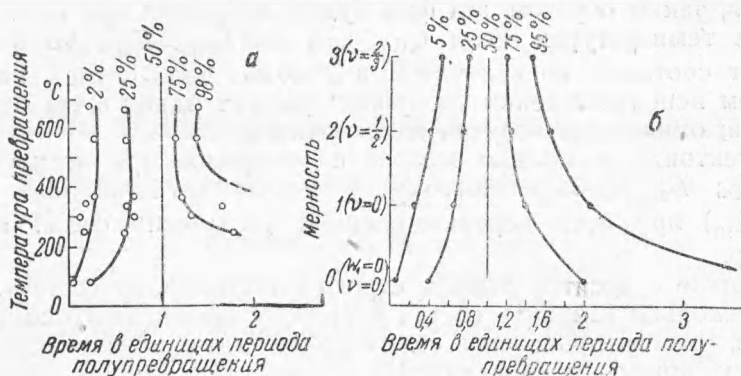


Рис. 2. Экспериментальные кривые для стали У-10 (а) и теоретические кривые для случая изменения мерности (б)

превращения (расчетные кривые) указывает на качественное сходство обеих зависимостей (см. рис. 2). Появление мартенситной точки на S-образных кривых связано, таким образом, с резким изменением мерности продуктов превращения исходной переохлажденной фазы.

Эвтектоидные превращения. Ведущая фаза. В соответствии с правилом фаз Гиббса, эвтектоидные, как и эвтектические, трехфазные равновесия в бинарных системах при постоянном давлении — неинвариантные равновесия: при эвтектоидной температуре T_e в равновесии находятся фазы I, II и III фиксированных составов.

При переохлаждении ниже T_e исходный твердый раствор оказывается одновременно пересыщенным как по отношению к фазе II, так и по отношению к фазе III. При температурах ниже T_e существует термодинамическая возможность образования как фазы II, так и фазы III. Однако скорость возникновения зародышей этих фаз, в общем случае, неодинакова. Скорость возникновения зародышей будет больше у той из фаз, составляющих эвтектоид или эвтектику, для которой будет наименьшей сумма отнесенной к kT работы возникновения зародышей, включая члены, характеризующие вероятность флуктуации концентрации (nB_2), работу упругой деформации ($n\epsilon_g$), изменение энтропии, обусловленной изменением степени упорядочения ($T\Delta S_c$). Изложенные условия представим в виде соотношений

$$(\lg w_3)_{II} > (\lg w_3)_{III},$$

$$\text{если } [\lambda_3 A_3 + k_3 n_3 (T\Delta S_c + kTB_2 + \epsilon_g)]_{II} < [\lambda_3 A_3 + k_3 n_3 (T\Delta S_c + kTB_2 + \epsilon_g)]_{III},$$

$$(\lg w_2)_{II} > (\lg w_2)_{III},$$

$$\text{если } [\lambda_2 A_2 + k_2 n_2 (T\Delta S_c + kTB_2 + \epsilon_g)]_{II} < [\lambda_2 A_2 + k_2 n_2 (T\Delta S_c + kTB_2 + \epsilon_g)]_{III}.$$

В простейшем случае, когда можно не учитывать роль объемных изменений при превращении и изменении степени упорядочения при переходе от исходной к возникающим фазам, условие большей скорости

возникновения зародышей фазы II может быть приближенно написано:

$$(\lg w_3)_{II} > (\lg w_3)_{III}, \quad \text{если} \quad \left[\frac{Q}{RT} + B_2 \frac{T_k}{\Delta T} \right]_{II} < \left[\frac{Q}{RT} + B_2 \left(\frac{T_k}{\Delta T} \right) \right]_{III},$$

$$(\lg w_2)_{II} > (\lg w_2)_{III}, \quad \text{если} \quad \left[\frac{Q}{RT} + B_2 \frac{T_k}{\Delta T} \right]_{II} < \left[\frac{Q}{RT} + B_2 \left(\frac{T_k}{\Delta T} \right) \right]_{III}.$$

Если $Q_{II} < Q_{III}$, $B_{2II} < B_{2III}$, $T_{kII} = T_{kIII}$, то при всех субкритических температурах в первую очередь будут возникать и расти зародыши фазы II и, таким образом, эта фаза будет „ведущей“ при всех субкритических температурах. Если $Q_{II} < Q_{III}$, но $B_{2II} > B_{2III}$, то в зависимости от соотношения величин B_2 и Q может быть случай, когда при известном переохлаждении „ведущая“ роль от одной фазы переходит к другой; однако этот случай маловероятен.

В эвтектоидных сплавах железа с углеродом при всех условиях $Q_{Fe_3C} > Q_{\alpha}$; $B_{2Fe_3C} > B_{2\alpha}$. Поэтому у стали эвтектоидного состава ($T_{kII} = T_{kIII}$) при всех переохлаждениях „ведущей“ фазой является α -раствор.

Сказанное относится лишь к строго эвтектоидному составу. Достаточно несколько изменить состав в сторону повышенного содержания углерода, чтобы произошла смена ролей двух образующихся фаз, поскольку при этом при каждой данной температуре изменяются величины относительного переохлаждения по отношению к линии SE и GOS . В рассматриваемом примере „ведущая“ фаза сохраняет свое значение „ведущей“ в пределах квази-эвтектоида.

Следует обратить внимание на известную условность понятия „ведущая“ фаза эвтектоида или эвтектики, поскольку в действительности имеет место совместный рост двух фаз, взаимообуславливающий общую скорость роста. Было бы ошибочно считать, что линейная скорость роста перлитной колонии определяется линейной скоростью ведущей фазы. Допустим, что линейная скорость роста „ведущей“ фазы существенно выше линейной скорости роста второй фазы, составляющей эвтектоид (эвтектику). В этом случае создавался бы концентрационный барьер, который задерживал бы рост „ведущей“ фазы и стимулировал бы рост ведомой фазы и, таким образом, происходило бы автоматическое выравнивание, усреднение общей линейной скорости роста перлитной колонии.

Несомненно, что линейная скорость роста эвтектоида оказывается выше, чем средняя линейная скорость роста каждой из фаз в отдельности (что было показано экспериментально А. А. Бочваром⁽⁶⁾), благодаря роли концентрационного барьера и, напротив, ниже, чем начальная линейная скорость „ведущей“ фазы в моменты, когда концентрационный барьер еще отсутствует. Очевидно также, что изменение состава или структуры одной из фаз, сопровождающееся изменением ее линейной скорости роста, приведет к изменению усредненной (действительной) линейной скорости роста зерна эвтектоида в целом и, следовательно, к изменению характера температурной зависимости устойчивости переохлажденной фазы.

Поступило
10 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Старк, И. Л. Маркин и А. М. Романский, Тр. МИС им. И. В. Сталина (1935). ² Н. Н. Сирота, ДАН, 39, № 8 (1943). ³ А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. матем., № 3 (1937). ⁴ П. Д. Данков, Изв. сект. физ.-хим. анализа, 16, № 1, 81 (1943). ⁵ Н. Н. Сирота, ДАН, 36, № 6 (1942). ⁶ А. А. Бочвар, Кристаллизация эвтектик, 1935.