

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

**О ДВУХ ТИПАХ S-ОБРАЗНЫХ КРИВЫХ УСТОЙЧИВОСТИ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ФАЗЫ**

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

Экспериментальное изучение устойчивости переохлажденного аустенита углеродистых и легированных специальных сталей показало, что устойчивость переохлажденного аустенита, характеризующаяся временем превращения в изотермических условиях при субкритических температурах в зависимости от температуры, может быть описана двумя типами S-образных кривых — так называемой „нормальной“ и „осложненной“ S-кривой*.

Впервые вопрос о причинах существования двух типов S-образных кривых был поднят нами⁽²⁾. Главной причиной существования „осложненного“ типа S-кривых мы считали изменение состава и структуры карбидной фазы в эвтектоиде, происходящее по мере понижения температуры изотермического превращения переохлажденного аустенита. В настоящей статье мы рассмотрим этот вопрос с более общих позиций, учитывая, кроме изменения состава возникающей фазы при различных переохлаждениях, также роль структурного сходства исходной и возникающей фазы в соответствии с принципом размерного и ориентационного соответствия⁽³⁾.

Существование «осложненного» типа S-кривых** устойчивости переохлажденной фазы при субкритических температурах, как и S-образных кривых вообще, отнюдь не является узкоспецифической особенностью сталей, но имеет место как в однокомпонентных системах, так и в многокомпонентных системах металлов, солей, органических веществ, силикатов и пр.

1. Однокомпонентные системы. Появление осложненных S-образных кривых устойчивости переохлажденной фазы в однокомпонентных системах может иметь место тогда, когда при известных переохлаждениях существует термодинамическая возможность образования двух или нескольких фаз из переохлажденной исходной фазы. При этом появления осложненного типа S-образных кривых можно ожидать как в том случае, когда возникающие фазы в известных интервалах температур являются стабильными, так и в том случае, когда существует термодинамическая возможность появления наряду со стабильными фазами также и метастабильных. Как следует из рассмотрения хода кривых термодинамического потенциала исходных и возникающих фаз для указанных двух случаев (см. рис. 1), при понижении температуры при относительно небольших переохлаждениях

* Термин „осложненные“ S-образные кривые впервые ввел В. Д. Садовский⁽¹⁾.

** Здесь мы не рассматриваем область мартенситной точки, т. е. имеем дело собственно с верхней частью S-кривой.

возможно появление лишь стабильной фазы II. При больших переохлаждениях, при температурах ниже точки пересечения кривой термодинамического потенциала исходной фазы I кривой термодинамического потенциала фазы III, будет возможно также появление фазы III — стабильной или метастабильной.

Выделение фазы II, так же как выделение фазы III и других возможных фаз, описывается соответствующими S-кривыми: S_2 , S_3 и т. п. При каждой данной температуре процесс изотермического превращения будет идти в сторону образования той фазы, скорость выделения которой будет наибольшая. Кривые S_2 и S_3 , построенные, например,

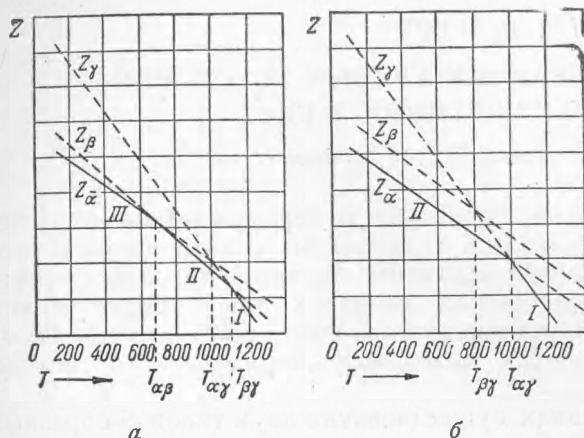


Рис. 1. Кривые изменения термодинамического потенциала Z в зависимости от температуры фаз I (Z_γ), II (Z_β), III (Z_α). a — при $T > T_{\beta\gamma}$ устойчива фаза I (γ); при $T_{\beta\gamma} > T > T_{\alpha 3}$ устойчива фаза II (β); при $T < T_{\alpha 3}$ устойчива фаза III (α). b — при $T > T_{\alpha\gamma}$ устойчива фаза I (γ); при $T < T_{\alpha\gamma}$ устойчива фаза II (α)

ной фазой III, но не со стабильной фазой II, то пересечение S-кривых, S_1 , S_2 , возможно при сравнительно малых переохлаждениях. Температура точки пересечения кривых будет также зависеть от объемных изменений при превращении. Во всех случаях результирующая кривая устойчивости переохлажденной фазы принадлежит к „осложненному“ типу S-кривых, поскольку она описывается сначала одной, а затем другой S-кривой. В качестве примера можно указать на осложненный тип кривой устойчивости переохлажденной фазы для периода полупревращения, построенной нами путем пересчета экспериментальных данных Г. Б. Равича, Г. Г. Цуринова, В. А. Вольновой и Н. П. Петрова⁽⁵⁾.

2. Многокомпонентные системы. Появление осложненных S-образных кривых в бинарных и многокомпонентных системах в основном определяется теми же причинами, что и в однокомпонентных системах. Для появления осложненных S-образных кривых устойчивости переохлажденной фазы необходимо, чтобы при известных переохлаждениях существовала термодинамическая возможность и создались благоприятные условия для появления метастабильных или иных фаз в отличие от тех, которые выделяются при относительно малых переохлаждениях и отвечают, в сущности, равновесной диаграмме состояния⁽⁶⁾.

В многокомпонентных системах по сравнению с однокомпонентными имеют место некоторые дополнительные обстоятельства, которые могут способствовать появлению осложненных S-образных кривых.

Во-первых, как и в случае однокомпонентного вещества, ослож-

для периода полупревращения, при определенных температурах пересекаются. Если отсутствует размерное и ориентационное соответствие между исходной и возникающими фазами, то пересечение S-кривых стабильных и метастабильных фаз имеет место при низких температурах, как это следует из рассмотрения температурной зависимости скорости образования двух- и трехмерных зародышей⁽⁴⁾. Если существует размерное и ориентационное соответствие между исходной и возникающей метастабиль-

ненный тип S-образных кривых будет наблюдаться в том случае, если выделяющаяся фаза (или одна из выделяющихся фаз) при известных переохлаждениях сменяется другой, являющейся иной модификацией выделяющегося вещества.

Во-вторых, осложненные S-образные кривые будут иметь место также в том случае, когда наряду со стабильным химическим соединением, выделяющимся из переохлажденного твердого раствора или расплава, при известном переохлаждении происходит выделение иного, метастабильного соединения, отличающегося от равновесного по составу, причем скорость его выделения при известных переохлаждениях оказывается выше, чем скорость выделения при этом равновесного соединения.

В третьих, осложненный тип S-кривых может наблюдаться в том случае, когда: а) по мере увеличения степени переохлаждения происходит изменение состава фазы, выделяющейся при изотермическом превращении из исходной фазы, в сторону отклонения его от равновесного состава и приближения к составу исходной фазы*, а также б) в том случае, если указанное изменение состава сопровождается изменением кристаллической структуры выделяющейся фазы.

В качестве примеров осложненных S-образных кривых, соответствующих указанным случаям а) и б), могут служить S-образные кривые устойчивости переохлажденного аустенита хромистых сталей. При содержании углерода в 1% и содержании хрома до 3% при температурах превращения выше 300° происходит выделение карбидов $(Fe, Cr)_3C$,

содержание хрома в которых изменяется от минимума при температурах близких к 300°, когда выделяется цементит с небольшим содержанием хрома, до максимума, соответствующего равновесному составу образующихся карбидов при малых переохлаждениях. Если в стали содержится больше 3% хрома при том же содержании углерода, то при больших переохлаждениях (вблизи 300°) происходит выделение карбида $(Fe, Cr)_3C$, обедненного хромом практически до его содержания в исходном твердом растворе. По мере повышения температуры изотермического превращения происходит изменение состава выделяющихся карбидов в сторону обогащения их хромом, а по достижении границы насыщения происходит и изменение структуры, так что при малых переохлаждениях их выделяется в первую очередь карбид $(Cr, Fe)_7C_3$. В работе 1938—1939 гг. нами было изучено изменение состава карбидов при отпуске закаленных хромистых сталей и установлены аналогичные закономерности⁽⁷⁾.

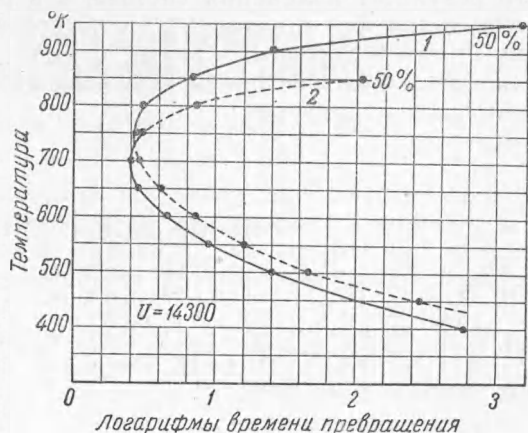


Рис. 2. Кривые устойчивости переохлажденной фазы при субкритических температурах. 1 — отсутствует размерное и ориентационное соответствие исходной и возникающей фаз; $Q = 1510$ кал., $T_k = 1.00^\circ K$, $\lg \tau_{50} = 5,71 + 22 - \frac{1}{4} \lg w_3^{-3} / \lg w_2$; 2 — существует размерное и ориентационное соответствие исходной и возникающей фаз; $Q = 1247$ кал., $T_k = 900^\circ K$, $\lg \tau_{50} = 5,71 + 22 + \frac{1}{4} (\lg B_2 - \lg B_3) - \lg w_2$. Результирующая кривая имеет осложненный характер

* В тройных и многокомпонентных системах это изменение состава выделяющейся фазы может быть охарактеризовано «вращением коноды».

S-образные кривые всех указанных хромистых сталей принадлежат к типу «осложненных» S-образных кривых. S-образные кривые углеродистых сталей, содержащих 1% C, с изложенной точки зрения принадлежат также к осложненному типу, если рассматривать более широкий интервал переохлаждений; при весьма малых переохлаждениях из переохлажденного аустенита в первую очередь выделяется графит, при переохлаждениях до 300° в первую очередь выделяется цементит, при температурах ниже 300° в первую очередь выделяется карбид Fe_xC . Таким образом, в рассмотренном интервале переохлаждений наблюдаемая осложненная S-образная кривая представляет собой в действительности результирующую S-образную кривую, составленную из трех S-образных кривых, отвечающих выделению графита, цементита и карбида Fe_xC .

Следовательно, появление осложненного типа S-образных кривых есть результат изменения состава, а в ряде случаев и структуры выделяющихся фаз в зависимости от степени переохлаждения. Осложненный тип S-образных кривых связан, таким образом, с появлением метастабильных состояний, отличающихся от стабильных составом, а иногда и структурой.

Поступило
10 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Садовский, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 219 (1945). ² Н. Н. Сирота, ДАН, 39, № 8 (1943). ³ П. Д. Данков, ИСФХА, 16, в. 1, 82 (1943). ⁴ Н. Н. Сирота, ДАН, 74, № 5 (1950). ⁵ Г. Б. Равич, Г. Г. Пуринов, В. А. Вольнова и Н. П. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 581 (1945). ⁶ Н. Н. Сирота, ЖТФ, 18, в. 9, 1136 (1948). ⁷ Н. Н. Сирота, Сб. трудов Моск. ин-та стали им. И. В. Сталина, № 27 (1948).

ПОПРАВКА

В статье Н. Н. Сирота „К теории полиморфизма“ ДАН, т. 59, № 6, стр. 1133, 1948 напечатано, что пересечение кривых свободных энергий полиморфных модификаций α и β имеет место при $E_\alpha > E_\beta$ и $\theta_\alpha < \theta_\beta$. Должно быть при $E_\alpha > E_\beta$ и $\theta_\alpha > \theta_\beta$.