

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ

КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РОСТА КРИСТАЛЛА МАРТЕНСИТА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 10 IV 1951)

С точки зрения представлений, предложенных Г. В. Курдюмовым⁽¹⁾, мартенситное превращение рассматривается как обычное фазовое превращение в однокомпонентной системе, усложненное влиянием напряжений, возникающих в процессе самого превращения, и протекающее путем образования центров новой фазы и дальнейшего их роста. Экспериментально установлена возможность изотермического мартенситного превращения. Процесс фазового превращения при этом имеет затухающий характер. Механизм роста кристалла мартенсита заключается в закономерной перестройке решетки аустенита на границе раздела фаз, при которой смещение атомов друг относительно друга составляют доли междуатомных расстояний. При росте кристалла мартенсита непрерывность атомных плоскостей и порядок на границе раздела фаз сохраняются. Такой упорядоченный рост возможен только до тех пор, пока у поверхности растущего кристалла не возникла пластическая деформация или пока он не столкнется с каким-либо препятствием, исключающим возможность дальнейшего упорядоченного роста (граница зерна, неметаллическое включение и т. п.). После возникновения у его границы пластической деформации кристалл может расти только путем неупорядоченных переходов атомов из старой фазы в новую. Вследствие большой энергии активации таких переходов они при температурах мартенситного превращения маловероятны, и рост кристалла практически прекращается.

На основании микроструктурных исследований можно принять, что кристалл имеет форму двояковыпуклой линзы с радиусом много большим, чем толщина⁽²⁾. Если толщину линзы в ее центральной части обозначить через H , а радиус через R и принять $H \ll R$, то объем кристалла мартенсита

$$V = \frac{\pi HR^2}{2} \left(1 + \frac{1}{12} \frac{H^2}{R^2} \right) \cong \frac{\pi HR^2}{2}, \quad (1)$$

а площадь поверхности

$$S = 2\pi R^2 \left(1 + \frac{H}{R} \right) \cong 2\pi R^2. \quad (2)$$

Вследствие искажения атомных плоскостей решетки аустенита, связанных с плоскостями, образующими мартенситный кристалл, в области, непосредственно примыкающей к центру новой фазы, возникают значительные напряжения. Решетка аустенита претерпевает деформацию типа простого сдвига. Относительное смещение граничных слоев атомов в кристалле пропорционально его толщине с мно-

жителем φ , определяющимся из кристаллографических данных. Упругие деформации вокруг мартенситного кристалла имеют величину порядка H/R . Если принять, что объем области, в которой сосредоточены напряжения, обусловленные этими деформациями, примерно равен $\frac{4}{3}\pi R^3$, то полное значение упругой энергии, распределенной в окрестностях кристалла, равно по порядку величины (2)*

$$E \cong \gamma\pi R H^2. \quad (3)$$

Коэффициент пропорциональности $\gamma = \frac{1}{6}\varphi^2 G$; G — модуль сдвига. Полное изменение свободной энергии системы вследствие образования кристаллика мартенсита

$$\Delta F = -\Delta F_0 \frac{\pi}{2} R^2 H + \sigma 2\pi R^2 + \gamma\pi R H^2; \quad (4)$$

ΔF_0 — изменение свободной энергии при переходе единицы объема аустенита в мартенсит, σ — поверхностная энергия.

При данном объеме кристалла V наиболее вероятно существование мартенситных кристаллов, имеющих соотношение линейных размеров, соответствующее минимуму ΔF . Приравняв нулю $d\Delta F$ при условии $V = \text{const}$, получим

$$R = \frac{3}{4} \frac{\gamma}{\sigma} H^2. \quad (5)$$

Теперь ΔF может быть представлено в виде

$$\Delta F = \pi \left(\frac{15}{8} \frac{\gamma^2}{\sigma} H^4 - \frac{9}{32} \frac{\gamma^2}{\sigma^2} \Delta F_0 H^5 \right). \quad (6)$$

В (3) нами была получена формула для скорости роста центра новой фазы в случае определяющей роли скорости перехода атомов из старой решетки в новую, которую можно записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = -n^* \omega e^{-U/kT} \frac{1}{kT} \frac{d\Delta F_n}{dn}; \quad (7)$$

n^* — число атомов, находящихся непосредственно у поверхности центра; ω — частота колебаний атомов; n — число атомов, образующих центр; U — энергия активации процесса; ΔF_n — изменение свободной энергии системы при образовании в ней центра, содержащего n частиц.

Следует отметить, что рассуждения, подобные приведенным нас к уравнению (7), могут быть применены и к рассмотрению скорости зарождения центров новой фазы (4).

Поскольку мартенситное превращение происходит при сравнительно низкой температуре, твердое тело, образующее нашу систему, можно моделировать системой линейных гармонических осцилляторов, колеблющихся с частотами ω (5). По теории твердого тела Дебая функция распределения по частотам колебаний осцилляторов $f(\omega) \sim \omega^2$. Отсюда средняя частота колебаний осцилляторов (атомов), образующих систему,

$$\bar{\omega} = \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \xi^3 d\xi}{\int_0^{\omega_{\max}} \xi^2 d\xi} = \frac{3}{4} \omega_{\max} = \frac{3}{4} \frac{k\theta_D}{h}; \quad (8)$$

θ_D — характеристическая температура, h — квантовая постоянная.

* Подобные рассуждения были применены К. В. Владимирским к анализу условий равновесия упругого двойника Гарбера (7).

В свою очередь,

$$n^* \cong 4 \frac{S}{\pi d^2} = \frac{9}{2} \frac{\gamma^2 H^4}{\sigma^2 d^2}, \quad (9)$$

$$dn = \frac{135}{16} \frac{\gamma^2}{\sigma^2 d^2} H^4 dH, \quad (10)$$

d — диаметр атома.

Воспользовавшись (9), (10) и полагая $\omega \cong \bar{\omega}$, получаем

$$v_H = \frac{dH}{dt} = -\frac{32}{675} \frac{\sigma^2 d^4}{\gamma^2 h} \frac{\theta_D}{T} e^{-U/kT} \frac{1}{H^4} \frac{d\Delta F}{dH} = \frac{\pi}{15} \frac{d^4 \Delta F_0}{h} \frac{\theta_D}{T} e^{-U/kT} \left(1 - \frac{H_{кр}}{H}\right), \quad (11)$$

$$H_{кр} = \frac{16\sigma}{3\Delta F_0}.$$

Скорость роста кристалла по радиусу

$$v_R = \frac{dR}{dt} = \frac{\pi}{10} \frac{d^4 \gamma \Delta F_0}{\sigma h} \frac{\theta_D}{T} e^{-U/kT} (H - H_{кр}). \quad (12)$$

Отношение скоростей роста мартенситного кристалла по высоте и по радиусу

$$\kappa = \frac{v_H}{v_R} = \frac{2}{3} \frac{\sigma}{\gamma H} \quad (13)$$

имеет максимальное значение при наименьшем $H = H_{кр}$

$$\kappa \leq \frac{2\sigma}{3\gamma H_{кр}} = \frac{1}{8} \frac{\Delta F_0}{\gamma}. \quad (14)$$

Непосредственное вычисление верхнего предела значений κ для различных составов стали, проведенное на основании данных работы (2), показывает, что эта величина в области мартенситного превращения значительно меньше единицы. Отсюда можно заключить, что скорость роста мартенситного кристалла много больше по радиусу, чем по толщине. Мартенситные кристаллы, большие критических размеров, с возрастающей скоростью растут по радиусу — увеличение их толщины происходит много медленней. У кромки быстро растущего кристалла концентрируются напряжения и, наконец, возникает пластическая деформация или происходит по какой-либо иной причине нарушение когерентности атомных плоскостей. После этого радиус кристалла остается равным величине R_0 , соответствующей моменту окончания упорядоченного процесса. Дальнейшее увеличение размеров кристалла может происходить только по толщине и связано с изменением свободной энергии системы

$$\Delta F = -\Delta F_0 \frac{\pi}{2} R_0^2 H + \sigma 2\pi R_0^2 + \gamma \pi R_0 H^2. \quad (15)$$

Теперь

$$n^* = \frac{8}{d^2} R_0^2; \quad dn = 3 \frac{R_0^2}{d^3} dH.$$

Согласно (7)

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{8}{9} \frac{d^4}{R_0^2 h} \frac{\theta_D}{T} e^{-U/kT} \frac{d\Delta F}{dH} = \frac{4\pi}{9} \frac{d^4 \Delta F_0}{h} \frac{\theta_D}{T} e^{-U/kT} \left(1 - \frac{H}{H_{рав}}\right), \quad (16)$$

$$H_{рав} = \frac{\Delta F_0}{4\gamma} R_0.$$

Уравнения (11) и (16) описывают кинетику изотермического роста мартенсита. Из (16) видно, что скорость роста кристалла мартенсита по толщине уменьшается с увеличением H и равна нулю при $H = H_{рав}$. При понижении температуры ΔF_0 увеличивается и $H_{рав}$ возрастает, а при повышении температуры — уменьшается. Таким образом, если в аустените, переохлажденном ниже мартенситной точки, имеется кристалл мартенсита радиуса R_0 и толщины $H_{рав}$, находящийся в равновесии с окружающей средой, то при понижении температуры он получает возможность роста по толщине, а при повышении температуры делается неустойчивым и должен уменьшить свои размеры в этом же направлении. Наблюдателю подобные изменения толщины кристалла могут представиться как изменения его радиуса, хотя, в действительности, последний не меняется, а только перемещается видимый на шлифе край кристалла.

Возможность существования таких «упругих» мартенситных кристаллов была предсказана Г. В. Курдюмовым на основании теоретических соображений (1). Позднее в случае мартенситного превращения в медно-алюминиевых сплавах ($\sim 14,5\%$ Al) Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандрос (6) непосредственно наблюдали кристаллы мартенсита, растущие при понижении температуры и уменьшающие свои размеры при нагреве.

В большинстве случаев, однако, по толщине кристалла пластическая деформация возникает раньше, чем H достигает равновесного значения; после этого кристалл не меняет своих размеров.

В заключение я хочу выразить искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР Г. В. Курдюмову за ценные замечания и интерес к работе.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
6 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Курдюмов, Сборн. тр. Ин-та металловед. и физ. металлов ЦНИИЧМ, 132 (1949); ЖТФ, 18, 999 (1948). ² J. C. Fisher, J. H. Hollomon and D. Turnbull, Journ. of Metals, 1, 691 (1949). ³ Б. Я. Любков, ДАН, 72, 273 (1950). ⁴ D. Turnbull and J. C. Fisher, Journ. Chem. Phys., 17, 71 (1949). ⁵ Ф. Зейн, Современная теория твердого тела, 1949. ⁶ Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандрос, ДАН, 66, 211 (1949). ⁷ К. В. Владимирский, ЖЭТФ, 17, 530 (1947).