Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ и Ю. А. ОСИПЬЯН

О КИНЕТИКЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВБЛИЗИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 8 I 1955)

Вопрос о природе факторов, определяющих особенности мартенситного превращения, неоднократно обсуждался. Имеют место две точки зрения. Согласно одной, мартенситное превращение по своей природе есть механический сдвиг атомных плоскостей (см., например, (1)), по другой — это процесс обычного фазового превращения в однокомпонентной системе, усложненный влиянием значительных напряжений, возникающих вследствие самого превращения (2).

Одним из показателей правильности той или иной гипотезы, повидимому, является температурная зависимость скорости превращения. Сторонники «механической» гипотезы утверждают, что мартенситное превращение происходит путем механических сдвигов и протекает атермически, а следовательно, может идти при очень низких температурах вплоть до температур, близких к абсолютному нулю, где с классической точки зрения тепловое движение атомов практически отсутствует.

Специально проведенные опыты (3) показали, что мартенситное превращение в некоторых сплавах идет довольно быстро при температурах до 4 °K. Так как при обычных фазовых превращениях, согласно классическим представлениям, при снижении температуры скорость процесса ограничивается подвижностью атомов, описываемой выражением $e^{-U/kT}$, где U — энергия активации, из этих экспериментов был сделан вывод о неправильности трактовки мартенситного превращения как явления, по своей природе термического.

Однако ясно, что при температурах вблизи абсолютного нуля положения классической теории перестают отражать истинное течение процесса. Мартенситное превращение в металлах и сплавах происходит путем перемещения атомов на расстояния, составляющие доли межатомного. Таким образом, ширина энергетических барьеров, разделяющих исходное и конечное состояния атомов, относительно мала, и поэтому можно ожидать, особенно при низких температурах, существенного влияния квантовых эффектов (туннель-эффект, нулевая энергия).

Если учесть возможности проникновения атомов сквозь барьер туннельным эффектом (4), то формула, описывающая вероятность перехода атома из исходного состояния в конечное, имеет вид

$$q = \frac{1}{\beta - \alpha}\left(\beta e^{-\alpha E} - \alpha e^{-\beta E}\right), \qquad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \qquad \beta = \frac{2\pi^2 a \sqrt{2m\,|E}}{h}.$$

Здесь E — высота энергетического барьера; a — его ширина; h — квантовая постоянная; m — масса атома;

$$E' = E + \frac{h\nu}{2};$$

E' — высота энергетического барьера без учета энергии абсолютного нуля; $h\nu/2$ — энергия абсолютного нуля; ν — частота колебаний атомов.

Если на основании выражения (1) написать формулы для разности потоков: направленного внутрь центра новой фазы, содержащего n атомов, J_1 и направленного наружу J_2, то получим выражение для скорости роста этого центра (аналогично рассмотрению ([5])).

Теперь

$$\frac{dn}{dt} = J_1 - J_2 =$$

$$= -n^*\nu \frac{\alpha\beta}{2(\beta-\alpha)} \left\{ 2e^{-\alpha E} - e^{-\beta E} + \frac{1}{E(\beta-\alpha)} (e^{-\alpha E} - e^{-\beta E}) \right\} \frac{d\Delta F_n}{dn}, \qquad (2)$$

где n^* — число атомов у поверхности центра; ΔF_n — изменение свободной энергии системы при образовании в ней центра новой фазы, содержащего n атомов.

При $h \to 0$, т. е. $\beta \to \infty$, из выражения (2) мы получаем известную классическую формулу ([5]):

$$\frac{dn}{dt} = -n^*\nu\alpha e^{-\alpha E} \frac{d\Delta F_n}{dn}. \qquad (3)$$

Отношение классической скорости роста (3) к полной скорости, вычисленной с учетом квантовых эффектов ([4]):

$$\eta(T) = \frac{V_{\text{кл}}}{V_{\text{полн}}}. \qquad (4)$$

В табл. 1 сведены значения η для разных температур и значений ширины барьера a при $E = 1000$ кал/моль.

Таблица 1

$a \cdot 10^8$, см	100 °К	50 °К	25 °К	10 °К	5 °К
	$\eta(T)$				
0,1	0,48	0,06	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	10^{-16}	10^{-38}
0,2	0,72	0,51	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	10^{-12}	10^{-33}
0,3	0,81	0,677	0,364	10^{-7}	10^{-27}
0,4	0,885	0,744	0,533	10^{-3}	10^{-24}
0,5	0,910	0,795	0,64	$5{,}83 \cdot 10^{-2}$	10^{-20}
0,6	0,922	0,816	0,69	0,213	10^{-15}
0,7	0,935	0,860	0,734	0,326	10^{-11}
0,8	0,943	0,880	0,767	0,417	10^{-6}
0,9	0,950	0,892	0,792	0,48	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$
1,0	0,953	0,905	0,814	0,533	$6{,}22 \cdot 10^{-2}$

Из табл. 1 видно, что квантовые эффекты существенно растут при снижении температуры и при 5 °К практически подавляют классические. Характер температурного влияния на величину $\eta(T)$ не меняется и при иных E и a, меняются лишь численные значения.

Обычно при экспериментальных исследованиях измеряют не скорость роста отдельного центра v, а суммарное количество мартенситной фазы, появившейся в процессе изотермической выдержки V. Для нахождения V нужно знать величину $Z(H, t)$ — функцию распределения линзовидных центров мартенситной фазы по размерам, т. е. число центров, имеющих толщину H в момент времени t.

Для отыскания $Z(H, t)$ методами, изложенными в [6], может быть получено уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{x^4}\frac{\partial Z}{\partial x} - B\left(1-\frac{1}{x}\right)Z\right\}, \qquad (5)$$

где $x = H / H_{кр}$; $H_{кр} = 16\sigma / 3\Delta F_0$; $\tau = \lambda t / H_{кр}^6$; $B = 20\, S_{кр}\, \sigma / kT$; $S_{кр}$ — площадь поверхности критического зародыша; ΔF_0 — изменение свободной энергии при переходе единицы объема из старой фазы в новую; σ — коэффициент поверхностного натяжения; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура;

$$\lambda = \frac{32}{675}\nu\Psi(E, T)\frac{\sigma^2 d^4}{\gamma^2}kT; \qquad (5')$$

здесь γ — модуль сдвига, d — диаметр атома;

$$\Psi(E, T) = \frac{\alpha\beta}{\beta-\alpha}\left\{2e^{-\alpha E} - e^{-\beta E} + \frac{1}{E(\beta-\alpha)}\left(e^{-\alpha E} - e^{-\beta E}\right)\right\}, \qquad (5'')$$

т. е. выражение, аналогичное (2).

Для самых начальных моментов времени, т. е. малых τ, можно написать (5) в приближенном виде:

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} \cong \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{x^4}\frac{\partial Z}{\partial x}\right). \qquad (6)$$

Можно показать, что при $\tau \to 0$ решение уравнения (5) приближается к решению уравнения (6).

Уравнение (6) решается при условиях [7]

$$Z(0, \tau) = N;\ Z(x, 0) = 0;\ Z(\infty, \tau) = 0; \qquad (7)$$

N — полное число атомов в системе.

Проведя необходимые вычисления, получим:

$$Z = \frac{N}{\Gamma(5/6)}\int_u^\infty e^{-\zeta}\zeta^{-1/6}d\zeta, \qquad (8)$$

где $u = x^6 / 36\tau$; $\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Скорость превращения для начальных моментов времени

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{\tau\to 0} = \int_0^\infty \left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)_{\tau\to 0} V_0(x)\,dx; \qquad (9)$$

$V_0(x)$ — объем одного центра.

При $t \to 0$, т. е. для самого начала превращения, находим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{t\to 0} = N\frac{\Gamma(11/6)}{\Gamma(5/6)}\frac{9\pi}{675}6^{1/6}d^4\nu\Psi(E, T)\,kT. \qquad (10)$$

Выражение (10) описывает скорость мартенситного превращения в начальный момент изотермической выдержки.

Для сравнения с экспериментом необходимо учесть, что при изотермическом мартенситном превращении процесс не идет до конца,

а охватывает только какую-то часть объема образца. Следовательно, N следует отнести именно к этому объему, который в настоящее время можно определить только экспериментально, а не ко всему объему образца.

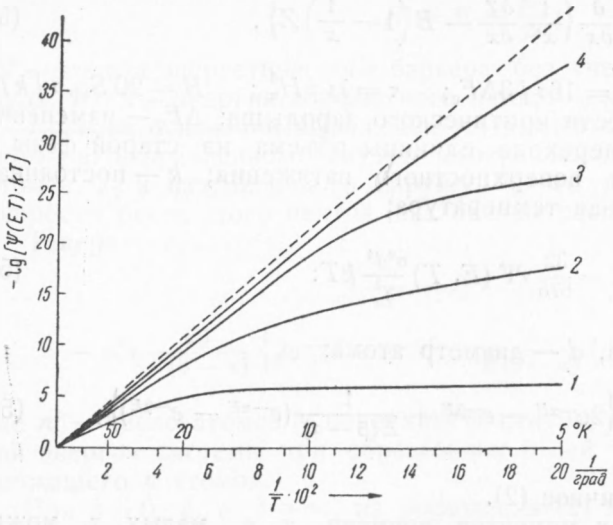


Рис. 1. $1 - a = 0{,}1\cdot 10^{-8}$ см; $2 - a = 0{,}3\cdot 10^{-8}$ см; $3 - a = 0{,}5\cdot 10^{-8}$ см; $4 - a = 0{,}8\cdot 10^{-8}$см

Температурная зависимость величины $(\partial V/\partial t)_{t\to 0}$ определяется видом функции Ψ в выражении (10).

На рис. 1 представлен $-\lg[\Psi(E, T)\,kT]$ в зависимости от $1/T$ при $E = 1000$ кал/моль и различных a. При классическом рассмотрении значения $-\lg[\Psi(E, T)\,kT]$ прямо пропорциональны $1/T$ (пунктирная линия).

Из приведенных данных видно, что при температурах, близких к абсолютному нулю, скорость мартенситного превращения перестает зависеть от температуры, причем тем более явно, чем меньше ширина барьера, который атомы проходят при превращении.

Таким образом, энергия колебаний атомов является при мартенситном превращении, как и при других фазовых превращениях (разумеется, наряду с термодинамическими условиями), основным фактором, определяющим скорость процесса. Возможность протекания мартенситного превращения с большими скоростями при низких температурах объясняется квантовыми эффектами.

Повидимому, различной степенью влияния классических и квантовых эффектов можно объяснить многообразие кинетики мартенситных превращений в различных сплавах (различные величины E и a).

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии

Поступило
7 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Гуляев, Термическая обработка стали, 1953. [2] Г. В. Курдюмов, ЖТФ, **17**, 999 (1948). [3] S. A. Kulin, M. Cohen, J. of Metals, **188**, No. 9 (1950). [4] R. Bell, Proc. Roy. Soc., **148**, 241 (1935). [5] Б. Я. Любов, ДАН, **72**, 273 (1950). [6] Б. Я. Любов, ДАН, **91**, 245 (1953). [7] D. Turnbull, Metals Technology, June (1948).