

КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ ПРИ НАГРЕВЕ

С.И. Медников, Д.М. Гуреев

На основе теории подобия получено кинетическое уравнение и проанализированы фазовые превращения в железе и стали при нагреве. Проведена обработка экспериментальных данных и определены эффективные кинетические параметры. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что элементарный акт фазового превращения состоит в кооперативном переходе в новую фазу областей, содержащих 100–200 атомов.

Основные результаты изучения кинетики фазовых превращений (ФП) в железе и стали суммированы в работах /1–4/. В теории усилия направлялись на поиски какого-либо одного микромеханизма, контролирующего ФП, например, диффузии углерода /1–5/. Однако из анализа результатов работ /2, 6–8/ следует, что такой подход не является универсальным.

Сложность теоретического описания кинетики ФП состоит в одновременном протекании ряда subprocesses (перестройка решетки, перераспределение легирующих элементов, образование, движение и аннигиляция дефектов и т.п.), между которыми затруднительно установить количественные и причинно-следственные связи. Поэтому для изучения кинетики ФП может быть продуктивным использование методов теории подобия. Анализ показывает, что упрощение в описании процесса возможно лишь в случае автомодельного протекания ФП, т.е. в случае подобия всех subprocesses /3, 9, 10/. В /9/ введен критерий квазистатичности процесса $Q_u = \exp(-\Delta G/RT)$, где ΔG – движущая сила, T – температура. Значение $Q_u \cong 1$ отвечает термодинамическому равновесию, а $Q_u \cong 0$ – автомодельному поведению. Как показано в /9/, при $Q_u \cong 0$ все внутренние параметры, имеющие размерность длины, несущественны. Фактически это означает переход к макроописанию, при котором происходит усреднение по участкам, большим, чем характерный размер изменения кинетических величин. При этом все параметры системы определяются ее термодинамическим потенциалом, обладающим свойством аддитивности. Изменение в ходе превращения любого параметра Δp связано только с изменением термодинамического потенциала системы $\Delta G = C(1 - \xi)$, где C – коэффициент, ξ – степень превращения, т.е. кинетика определяется лишь состоянием системы, а не ее "термической траекторией".

В условиях автомодельного течения ФП наиболее общее кинетическое уравнение имеет вид /3, 4/

$$d\Delta p/d\tau^* = C_1 (1 - \Delta p)^{C_2} \tau^{*C_3 - 1}, \quad (1)$$

где C_1, C_2, C_3 – параметры, $\tau^* = t/\tau$ – приведенное время, $\tau = \tau_0 \exp(U/RT)/2 \operatorname{sh}(\Delta G/RT)$ – время релаксации, $1/\tau_0$ – атомная частота, U – энергия активации. Для последующего сравнения с экспериментом выберем в качестве Δp – степень превращения ξ . Тогда в случае $\xi \cong 0$ и $\xi \cong 1$ результат не зависит от C_2 .

Предполагаем, что температура растет равномерно: $T = tv$, где v – скорость нагрева. Тогда из уравнения (1) следует

$$\xi = C_1 \int_0^T \frac{T dT}{T} \left(\frac{T}{\tau_0 v} \right)^{C_3} [2 \operatorname{sh}(\Delta G/RT) \exp(-U/RT)]^{-C_3}. \quad (2)$$

В силу автомодельности $2 \operatorname{sh}(\Delta G/RT) \cong \exp(\Delta G/RT)$ и, поскольку значение интеграла определяется его верхним пределом, интегрирование формально распространено до нуля. Примем $\Delta G = n\Delta S\Delta T$, где n – коэффициент, ΔS – энтропия перехода, ΔT – перегрев над точкой фазового равновесия T_0 . Тогда можно ввести эффективную энергию активации

$$W = U + n\Delta ST_0. \quad (3)$$

В результате эффективное время релаксации выражается в виде

$$\tau = \tau_0 \exp(-n\Delta S/R) \cdot \exp(W/RT). \quad (4)$$

Разлагая интеграл (2) в асимптотический ряд по методу Лапласа /11/ и проводя преобразования, аналогичные /12/, получаем

$$T = (W/RA)(1 + \ln v/A), \quad (5)$$

$$A = -n\Delta S/R - \ln \tau_0 + \ln(RTC_1/WC_3\xi)/C_3 + \ln T. \quad (6)$$

Величина A определяется, в основном, первыми двумя членами. Здесь T — температура, до которой производится нагрев со скоростью v при заданной малой степени превращения ξ . Заметим, что выражение (5) верно и для случая $\xi \cong 1$.

В /12/ функциональная зависимость вида (5) была получена, исходя из уравнения релаксации первого порядка. Проведенный нами более общий анализ, основанный на теории подобия, показывает, что, во-первых, автомодельность, а, следовательно, и возможность использования уравнения релаксации наступает лишь при некотором отклонении от положения равновесия, и, во-вторых, энергия активации ФП является эффективной. Кроме того, поскольку использовать автомодельное уравнение вблизи точки фазового равновесия некорректно, нельзя отождествлять $T^* = W/RA$ с T_0 . Неучитывающие этих обстоятельств работы /13, 14/ приводят к параметрам, далеким от эксперимента. Совпадение расчетов с экспериментом в указанных работах является результатом численных ошибок.

Исходя из уравнений (3) — (6) проанализируем распад мартенсита и аустенита в стали и образование γ -фазы в железе при нагреве. В /12/ формула (5) удовлетворительно описывает распад мартенсита при быстром нагреве. При этом $\tau = \tau_0 \exp(U_c/RT)$, где U_c — энергия активации диффузии углерода. Превращение имеет чисто кинетический характер и описывается уравнением релаксации. Характерно отсутствие температуры фазового равновесия.

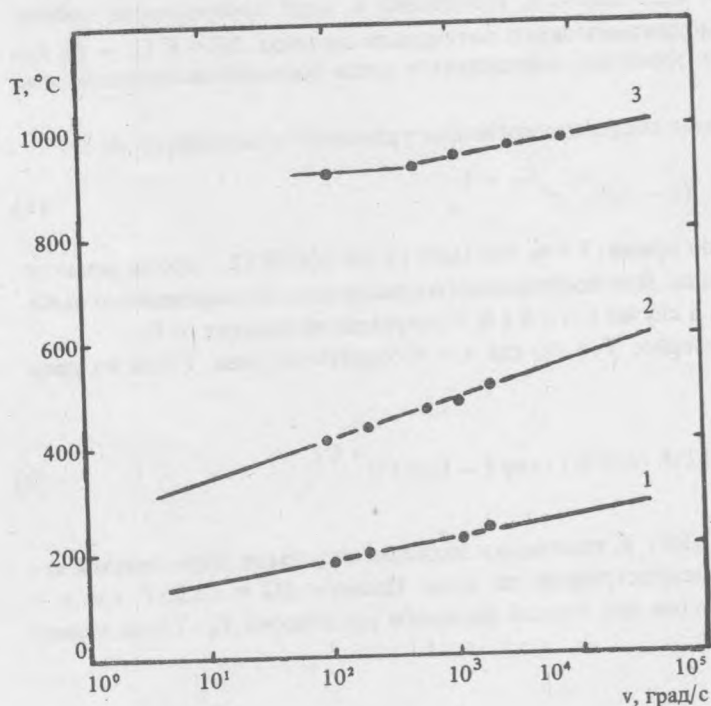


Рис. 1. Зависимости температуры начала распада мартенсита (1), аустенита (2) в стали У12 и температуры начала α - γ превращения ($\xi = 0,05$) в железе (3) от логарифма скорости нагрева v . Точки соответствуют экспериментальным данным /1/.

Описание распада аустенита возможно только на основе уравнений (3) – (6). Анализ экспериментальных данных /1/ по распаду аустенита в стали У12, приведённых на рис. 1, даёт $W \cong 70-85$ кДж/моль, а приняв ΔS в качестве энтропии α - γ -превращения, получим $n \cong 100$. Аналогичная обработка экспериментальных данных /1/ по образованию γ -фазы в железе при малой ($\xi = 0,05$) степени α - γ -превращения приводит к значениям $W \cong 530$ кДж/моль и $n \cong 200$.

В соответствии с определением ΔG как движущей силы, n имеет смысл эффективного числа атомов, участвующих в элементарном акте ФП. Видно, что начиная с перегрева в несколько десятков градусов (в области автомодельности), осмотическое напряжение $\Delta G/V$, где V – молярный объём, может превысить предел текучести σ . При этом, как показано в /15/, происходит перестройка решетки в новую фазу. Однако, в отличие от мартенситного превращения, глобальной потери устойчивости решетки не происходит, поскольку процесс требует значительной активации (4). Элементарным актом ФП является переход в новую фазу области, содержащей 100–200 атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриднев В. Н. и др. Физические основы электротермического упрочнения стали. Наукова Думка, Киев, 1973.
2. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. Металлургия, М., 1982.
3. Казеев С. А. Кинетика в приложении к металловедению. М., Оборонгиз, 1956.
4. Кристиан Д. Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, М., Мир, 1978.
5. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М., Металлургия, 1969.
6. Брик В. Б., Лариков Л. Н. Металлофизика, 11, 26 (1989).
7. Гуляев А. П. МиТОМ, № 8, 21 (1989).
8. Дьяченко С. С. МиТОМ, № 10, 2 (1987).
9. Дьяков Г. К. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. М., изд. АН СССР, 1956.
10. Баренблатт Т. И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика, Ленинград, Метеоиздат, 1982.
11. Сидоров Ю. В., Федорюк М. В., Шабунин М. И. Лекции по теории функции комплексного переменного. М., Наука, 1982.
12. Бекренев А. Н., Гуреев Д. М., Медников С. И. ФХОМ, № 6, 107 (1989).
13. Баландина Г. Ю. и др. Квантовая электроника, 13, 2315 (1986).
14. Баталов В. С. Журнал физической химии, ЛП, № 2, 449 (1978).
15. Блантер М. Е. Теория термической обработки. М., Металлургия, 1984.

Поступила в редакцию 5 октября 1990 г.