

УДК 669.017:536:005

**О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, А.П.Сухой, Ж.А.Дементьева,
В.К.Коваль**

**АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ЗАРОДЫШЕЙ И РАЗВИТИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ
ОХЛАЖДЕНИИ И НАГРЕВЕ**

Теоретическими исследованиями показана возможность развития при нагреве и охлаждении стали центров фазовых превращений на основе зародышей, поступающих вместе с переохлаждаемой высокотемпературной фазой из области ее термодинамически равновесного состояния.

Современное состояние вопроса.

В соответствии с современными представлениями температура переохлаждения, при которой образуются зародыши низкотемпературной фазы, на их способность к последующему развитию влияния не оказывает. Однако результаты термодинамического анализа, выполняемого с учетом не только температуры образцов с развивающимся фазовым превращением, но и количества теплоты фазового превращения выделяющейся при образовании и развитии зародышей, а также скорости отвода этой теплоты во внешнюю среду, свидетельствуют о том, что необходимые для прогрессирующего развития зародышей условия могут быть обеспечены лишь в том случае, если температура переохлаждения, при которой образуется зародыш, относительно критической температуры превращения понижена незначительно. Это связано с тем, что выделяемой зародышем теплоты фазового превращения должно быть достаточно для отогрева того объема исходной фазы, из которой образовался зародыш до критической температуры фазового превращения. Только в этом случае на продолжающийся непрерывный отвод теплоты зародыш будет в состоянии реагировать не понижением температуры его объема, а повышением интенсивности развития. На это указывает восходящая ветвь кривой Таммана для линейной скорости роста. Но вот как раз достаточного количества теплоты, с помощью которой может происходить отогрев, только что образовавшийся зародыш с размером, близким к критическому, обеспечить не может из-за относительно повышенного расхода энергии на формирование поверхности раздела между ним и исходной фазой и понижение удельного количества выделяющейся теплоты вследствие образования зародышей на флуктуациях химического состава.

В целом результаты анализа указывают на то, что зародыши низкотемпературной фазы, образующиеся в переохлажденной высокотемпературной фазе непосредственно в процессе непрерывного охлаждения, практически не могут становиться центрами развивающегося фазового превращения. Но превращения, тем не менее, развиваются и при непре-

рывном охлаждении. Следовательно, должен существовать и источник поступления зародышей низкотемпературных фаз, обеспечивающих начало этого развития. В связи с этим, единственной альтернативой переохлажденной высокотемпературной фазе, как источника поступления зародышей низкотемпературной фазы, представлялась та же высокотемпературная фаза, но находящаяся в температурном интервале своего термодинамически устойчивого состояния.

В принципе возможность образования зародышей низкотемпературных фаз при температурах области стабильного существования высокотемпературной современной теория фазовых превращений не исключает [1]. Но при этом принято считать, что сразу же после образования должно начаться их растворение, и только при достаточно быстром охлаждении те из зародышей, которые не успели раствориться до достижения критической температуры, могут принимать участие в начинающемся фазовом превращении.

Многие характерные особенности начальных этапов фазовых превращений аустенита даже при относительно невысоких скоростях непрерывного охлаждения [2, 3] указывают на то, что, действительно, основу для развивающихся центров должны составлять зародыши, которые при достижении критической температуры фазового превращения были уже полностью сформировавшимися. Но подобного рода данные могут служить лишь косвенными свидетельствами в пользу предположения о высокотемпературном происхождении зародышей низкотемпературных фаз, являющихся центрами фазовых превращений при непрерывном охлаждении. В связи с этим представлялось необходимым показать возможность термодинамически равновесного сосуществования зародышей низкотемпературных фаз с находящейся в температурном интервале своего устойчивого состояния высокотемпературной фазой результатами теоретических исследований.

Методика исследований.

Методика проведения исследований, применяемая при выполнении настоящей работы, базируется на известном положении Гиббса [4] о том, что одним из обязательных условий, определяющих образование и последующее развитие зародышей новых фаз является участие в этих процессах не только объемных, но и поверхностных явлений. В соответствии с этим было показано, что выполняемая при образовании и росте зародыша работа (A), помимо работы по преобразованию некоторого объема исходной фазы в соответствующий объем новой фазы ($A_{об}$), включает в себя также и работу по формированию вокруг этого объема поверхности раздела его с исходной фазой:

$$A = A_{об} + A_{нов}. \quad (1)$$

Впоследствии на том основании, что выполняемая системой работа по преобразованию объема равна убыли свободной энергии ($A_{об} = -\Delta F_{об}$ или

$A_{об} = -\Delta G_{об}$), а также в связи с тем, что, как было принято считать, поверхность раздела при росте центра фазового превращения, а, следовательно, и ее свободная энергия, только увеличиваются, вместо уравнения (1) стали применять следующие:

$$\Delta F = \Delta F_{об.} + \Delta F_{пов.} \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta G_{об.} + \Delta G_{пов.} \quad (2)$$

Однако приведенная на рис. 1 схема свидетельствует о том, что площадь раздела между исходной фазой и развивающимся центром новой фазы увеличивается лишь до достижения полураспада исходной фазы, после чего она начинает сокращаться. С другой стороны, в термодинамике работу принято считать положительной в том случае, если она выполняется системой против внешних сил. Если же окружающая среда выполняет работу над системой, то такая работа считается отрицательной. Это свидетельствует о том, что в зависимости от условий, в которых развивается фазовое превращение, знаки при объемной или поверхностной составляющих свободной энергии в уравнениях (2) могут изменяться. Имеются и другие вопросы, связанные с применением свободной энергии в качестве показателя энергетической стороны развивающегося фазового превращения.

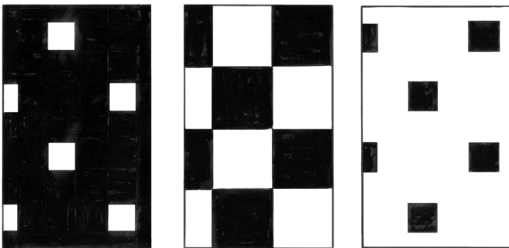


Рис.1. Изменение параметров поверхности при фазовом превращении: слева – 10 %; центр – 50 %, справа – 90 % превращения исходной фазы в новую.

В настоящем исследовании неопределенности, сопутствующие применению свободной энергии, были исключены благодаря переходу к применению для этой же цели теплоты фазового превращения. Правомерность этого подтверждается принципом Ле Шателье–Брауна. В самом деле, теплота фазового превращения является именно тем результатом начинающихся развития в системе процессов, который направлен на противодействие внешнему тепловому воздействию, развивающемуся после переноса системы из среды с равной с ней температурой в среду с температурой, отличающейся от ее собственной. Более того, определяемая принципом Ле Шателье–Брауна возможность развития в системе только таких процессов, результаты которых направлены на противодействие внешнему воздействию, позволяет применять этот принцип для оценки вероятных направлений развития этих процессов [5]. Так, при нагреве в системе могут развиваться только такие процессы, суммарным теплофизическим

результатом которых является поглощение теплоты, но не ее выделения, а при охлаждении – только высвобождение теплоты, но не ее поглощение.

Таким образом, по аналогии с уравнением (1) уравнение для суммарного количества теплоты, участвующей в образовании или развитии зародыша новой фазы, может быть записано в следующем виде:

$$Q = Q_{об.} + Q_{пов.} \quad (3)$$

где $Q_{об}$ и $Q_{пов}$ – количества теплот, участвующих в преобразовании объема исходной фазы в соответствующий объем новой фазы и формировании поверхности раздела между исходной фазой и зародышем.

В термодинамике поступающую в систему из внешней среды теплоту принято считать положительной, а отводимую от системы – отрицательной. Поэтому, так как оба члена в уравнении (3) могут принимать и положительное, и отрицательное значение, всего на основе этого уравнения могут быть записаны четыре различных варианта суммарного количества теплоты фазового превращения:

$$Q_1 = Q_{об.} + Q_{пов.} \quad (4)$$

$$Q_2 = Q_{об.} - Q_{пов.} \quad (5)$$

$$Q_3 = +Q_{об.} + Q_{пов.} \quad (6)$$

$$Q_4 = +Q_{об.} - Q_{пов.} \quad (7)$$

Если наблюдаемое превращение развивается при охлаждении, то знак « \leftarrow » перед $Q_{об}$ в уравнениях (4) и (5) указывает на то, что объемные превращения сопровождаются выделением теплоты фазового превращения, а это может наблюдаться лишь при росте зародыша низкотемпературной фазы за счет распадающейся высокотемпературной. В то же время знак « $+$ » перед $Q_{пов}$ в уравнении (4) указывает на то, что часть выделяющейся при объемном превращении теплоты усваивается возрастающей площадью поверхности раздела между зародышем и переохлажденной исходной фазой. Знак « \leftarrow » перед $Q_{пов}$ в уравнении (5) указывает на то, что продолжающееся увеличение объема центров низкотемпературной фазы сопровождается уже не поглощением, а выделением теплоты, а это возможно лишь при сокращении площади поверхности раздела.

Знак « \rightarrow » перед $Q_{об}$ в уравнениях (6) и (7) означает, что при продолжающемся охлаждении должен иметь место процесс, при котором центр низкотемпературной фазы начал обратное превращение в высокотемпературную фазу с соответствующим поглощением теплоты. При этом « $+$ » перед $Q_{пов}$ в уравнении (6) указывает на то, что растворение низкотемпературной фазы должно сопровождаться увеличением площади раздела фаз, а « \rightarrow » перед $Q_{пов}$ в уравнении (7) – сокращением площади раздела.

В уравнениях (4) и (7) знаки при $Q_{об}$ и $Q_{пов}$ разноименные. Это означает, что при определенных количественных изменениях $Q_{об}$ и $Q_{пов}$ результирующее количество теплоты может изменять знак на противоположный. Критическим при этом является момент приобретения суммарным

количеством теплоты нулевого значения. Очевидно, что это происходит при равенстве $Q_{об}$ и $Q_{пов}$ по абсолютному значению, то есть:

$$Q_{об.} = Q_{пов.}$$

Критический размер зародыша кубической формы можно определить исходя из того, что $Q_{об}$ и $Q_{пов}$ равняются:

$$Q_{об.} = V \cdot q_{об.} = a^3 \cdot q_{об.}, \quad (8)$$

где V – объем; $q_{об}$ – удельное количество теплоты, участвующей в преобразовании единицы объема исходной фазы; a – длина ребра куба;

$$Q_{пов.} = S \cdot q_{пов.} = 6 \cdot a^2 \cdot q_{пов.}, \quad (9)$$

где S – площадь поверхности; $q_{пов}$ – удельное количество теплоты, участвующей в формировании единицы межфазной поверхности.

Подставляя (8) и (9) в (4), последнее приобретает вид:

$$Q_1 = -a^3 \cdot q_{об.} + 6 \cdot a^2 \cdot q_{пов.} \quad (10)$$

Решая уравнение (10) при условии что $Q_1 = 0$, получим:

$$a_{кр.} = \frac{6 \cdot q_{пов.}}{q_{об.}} \quad (11)$$

Величина $a_{кр.}$ характеризует длину ребра зародыша кубической формы, при преодолении которого в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна способность зародыша к росту изменяется на способность к растворению.

Результаты исследования.

Показанная здесь методика определения критического размера зародыша и, соответственно, получаемый с ее помощью результат отличаются от известных. Отличие это заключается в том, что после математической обработки одного из уравнений (2), в точности подобной той, которую выполнили здесь в отношении уравнения (4), так что и результаты этих обработок качественно совпадают, к нулю приравнивают не суммарное значение свободной энергии, а первую производную от уравнения для нее. Подобный способ решения уравнения действительно позволяет определять значение переменной, при которой анализируемая функция имеет экстремум. Но наличие максимума на кривой 1 (рис. 2), которая в соответствии с уравнением (10) отражает изменение суммарного количества теплоты превращения, еще не может служить основанием для утверждения о том, что в точке максимума имеет место качественное изменение способности образовавшегося зародыша к развитию.

Природа появления максимума на кривой изменения суммарного количества теплоты становится объяснимой при сопоставлении ее с представленной на том же рис.2 кривой 2 изменения удельного количества теплоты, участвующей в формировании зародыша. Но удельное количество теплоты от суммарного отличается исключением из последней влияния фактора объема зародыша. Поэтому для зародыша кубической формы удельное количество теплоты составит:

$$q_{o1} = \frac{Q_{o1}}{a^3} = -q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (12)$$

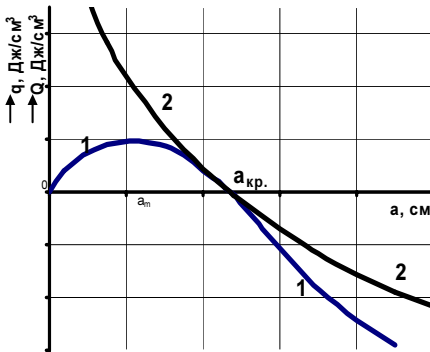


Рис.2 Изменение общего (1) и удельного (2) количества теплоты, участвующей в развитии зародыша низкотемпературной фазы, в зависимости от его размера.

Кривая 2, построенная в соответствии с уравнением (12) свидетельствует, что в отличие от изменений суммарной теплоты удельное количество теплоты по мере уменьшения размеров зародыша только возрастает.

Это является следствием непрерывного увеличения превышения поверхностной составляющей теплоты над объемной.

Устранение стороннего влияния на характер изменения соотношения количества частных видов теплот, участвующих в образовании зародышей и развитии центров превращений, существенным образом повышает информативность новых данных. В связи с этим анализ термодинамических условий развития фазовых превращений далее исследовали с применением для этих целей не суммарного, а удельного количества теплоты.

Расчет удельного количества теплоты для всех рассматриваемых термодинамических условий образования зародышей и последующего развития центров фазовых превращений выполняли исходя из предположения, что исследуемым объектом являлась сталь эвтектоидного состава. При этом удельную теплоту единицы поверхности зародыша перлита принимали равной величине поверхностного натяжения межфазной границы аустенит–перлит. В соответствии с [6] после перевода эрг в джоули получили

$$q_{пов.} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ дж} / \text{см}^2 .$$

Удельную теплоту единичного объема определяли следующим образом:

$$q_{об.} = m \cdot q_M = 7,81 \text{ г} / \text{см}^3 \cdot 65,7 \text{ дж} / \text{г} = 513,12 \text{ дж} / \text{см}^3 ,$$

где 7,81 – удельный вес стали эвтектоидного состава [7]; 65,7 – количество теплоты, выделяющейся при распаде 1 г аустенита эвтектоидного состава [8].

Очевидно, что при учете показателей и других свойств материала и параметров превращения точность выполняемых расчетов была бы повышена, однако так как в настоящем исследовании интерес представляла

лишь качественная сторона явления, то названные показатели пока не учитывали.

После преобразования уравнений (4) – (7) для суммарного количества теплоты в соответствующие уравнения для определения удельного количества теплоты применительно для условий охлаждения получили четыре новых уравнения:

$$q_{o1} = \frac{Q_{o1}}{a^3} = -q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (13)$$

$$q_{o2} = \frac{Q_{o2}}{a^3} = -q_{об.} - \frac{6 \cdot q_{пов.}}{1-a} \quad (14)$$

$$q_{o3} = \frac{Q_{o3}}{a^3} = q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{пов.}}{1-a} \quad (15)$$

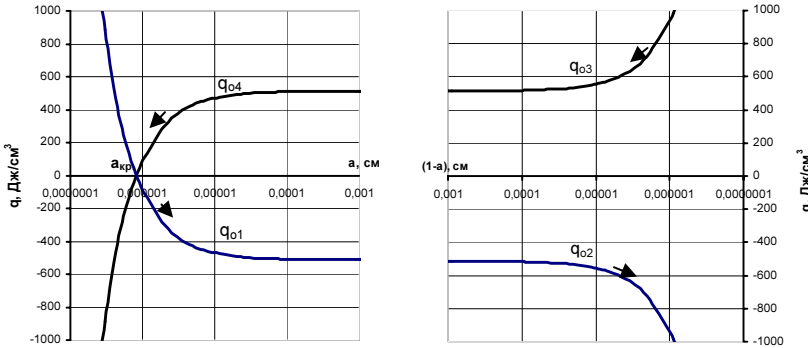
$$q_{o4} = \frac{Q_{o4}}{a^3} = q_{об.} - \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (16)$$

Так как уравнения (13) и (16) для определения q_{o1} и q_{o4} предусматривают развитие превращений при относительном преобладании в системе объема высокотемпературной фазы, а для определения q_{o2} и q_{o3} – при преобладании низкотемпературной фазы, то в первом случае изменения удельного количества теплоты анализировали напрямую в зависимости от параметра a , во втором – в зависимости от разности $1-a$ (где 1 длина ребра куба единичного объема, равного 1 см^3). Переход к разности $1-a$ позволяет при определении площади поверхности раздела фаз оперировать размерами той фазы, которая в данном объеме находится в меньшем количестве.

В соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна попадание отдельных кривых изменения удельного количества теплоты или их участков в область положительных значений этой характеристики (рис.3) является свидетельством невозможности развития процессов, результатом которых был бы такой теплофизический результат. И, наоборот, попадание кривых или отрезков этих кривых в область отрицательных значений теплоты подтверждает реальность развития процессов, которые могут это обеспечить. Так, кривая изменения q_{o1} свидетельствует о том, что процесс образования зародышей с размерами, превышающими $a_{кр.}$, и следующий после этого рост центров эвтектоидного превращения аустенита является реальным. А кривая изменения q_{o2} дополнительно подтверждает, что рост центров эвтектоидного превращения аустенита может продолжаться вплоть до полного расходования последнего. Причем при сохранении стабильными условий превращения на последних этапах распада аустенита этот процесс должен ускоряться.

Но вот отрезок той же кривой, характеризующей изменение q_{o1} при размерах зародышей, меньших, чем $a_{кр.}$, свидетельствует о том, что образование таких зародышей невозможно в принципе, так как это приводило бы к ускорению охлаждения. В свою очередь, отрезок кривой q_{o4} для размеров зародышей с размерами меньшими, чем $a_{кр.}$ указывает на то, что

если бы в силу некоторых дополнительных внешних воздействий произошло образование таких зародышей, то впоследствии должен был бы начаться самопроизвольный процесс их растворения.



а б

Рис.3 Влияние размера зародыша на удельное количество участвующей в превращении теплоты при росте (q_{o1} и q_{o2}) и растворении (q_{o3} и q_{o4}) центров низкотемпературной фазы, при преобладании в исследуемом объеме высокотемпературной фазы (а) и низкотемпературной фазы (б).

Уравнения (4) – (6) могут быть также использованы для составления системы уравнений изменения удельного количества теплоты, участвующей в фазовом превращении и при нагреве. Это следующие уравнения:

$$q_{n1} = q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (17)$$

$$q_{n2} = q_{об.} - \frac{6 \cdot q_{пов.}}{1 - a} \quad (18)$$

$$q_{n3} = -q_{об.} - \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (19)$$

$$q_{n4} = -q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{пов.}}{1 - a} \quad (20)$$

Применение принципа Ле Шателье–Брауна для анализа кривых изменения $q_{n1} - q_{n4}$ (рис. 4) указывает на то, что в отличие от условий охлаждения, при нагреве реальными могут быть только те процессы, в результате которых представляющие их результат кривые или участки рассматриваемых кривых попадают в область положительных значений теплоты. Такими являются кривая q_{n1} и участок кривой q_{n2} вплоть до $a_{ст.}$. При этом

кривая $q_{н1}$ указывает на то, что начало аустенитизации не лимитируется необходимостью достижения зародышем высокотемпературной фазы критического размера. В то же время, характер кривой изменения $q_{н2}$ свидетельствует о том, что превращение низкотемпературных фаз в высокотемпературную до полного расходования первых развиваться не может. После достижения остаточными объемами исходных низкотемпературных фаз значений, соответствующих $a_{ст.}$, превращение должно прекратиться, так как последующее уменьшение объема должно будет приводить уже не к поглощению, а к выделению теплоты, что при нагреве запрещено.

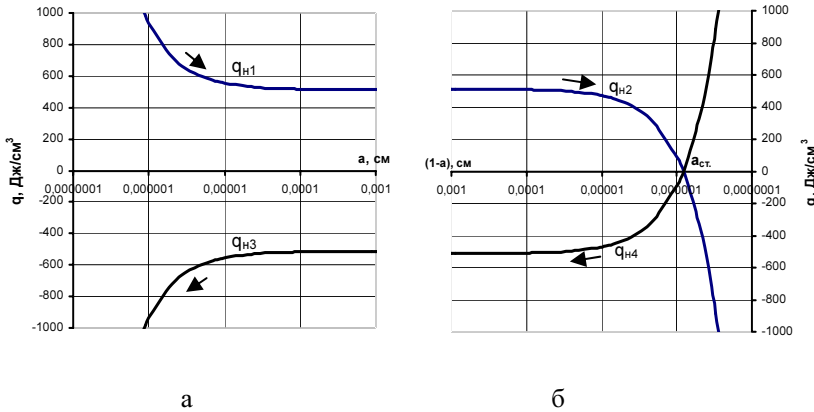


Рис.4 Изменение удельного количества теплоты, участвующей при нагреве в фазовом превращении, при росте ($q_{н1}$ и $q_{н2}$) и растворении ($q_{н3}$ и $q_{н4}$) центров высокотемпературной фазы при преобладании в исследуемом объеме низкотемпературной (а) и высокотемпературной (б) фаз.

Очевидно, остаточные объемы низкотемпературных фаз, достигшие стабилизированного размера, могут находиться бесконечно долго в термодинамическом равновесии с высокотемпературной фазой в температурном интервале ее стабильного состояния.

Разработанная при выполнении настоящего исследования методика анализа возможных направлений развития фазовых превращений была также применена для оценки условий образования и последующего развития зародышей низкотемпературных фаз в стабильной высокотемпературной фазе.

Так как образовавшиеся в стабильной матричной высокотемпературной фазе зародыши низкотемпературной могут только расти или растворяться, то для этих двух случаев были определены два уравнения, описы-

вающие возможные изменения удельного количества теплоты, которая могла бы участвовать в этих процессах:

$$q_{e1} = -q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (21)$$

$$q_{e2} = q_{об.} - \frac{6 \cdot q_{пов.}}{a} \quad (22)$$

Получаемые с помощью уравнений (21) и (22) результаты следует рассматривать с позиции необходимости достижения высокотемпературного термодинамического равновесия. Поэтому реальными могут быть только те процессы, при которых представляющие их результат кривые изменения $q_{в1}$ и $q_{в2}$ попадают в область положительных значений теплоты.

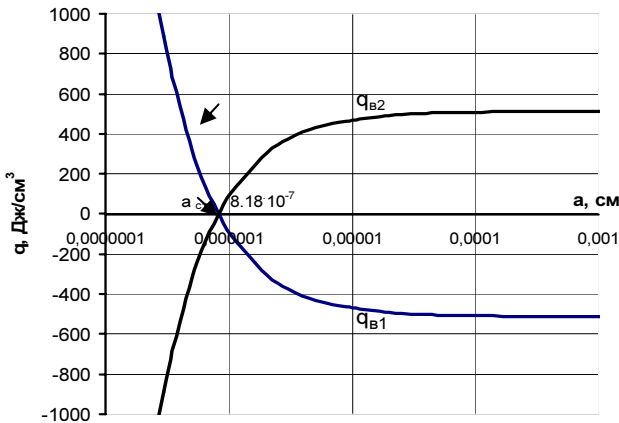


Рис.5 Изменение удельного количества участвующей в превращении теплоты при росте (q_{e1}) и растворении (q_{e2}) зародыша низкотемпературных фаз в объеме стабильной высокотемпературной фазы.

Рисунок 5 свидетельствует, что в область положительных значений теплоты попадают участки и кривой изменения $q_{в1}$ и кривой изменения $q_{в2}$. Это свидетельствует о том, что достижению термодинамически равновесного состояния способствует и растворение зародышей, приобретших при образовании размеры, большие, чем $a_{ст.}$, и рост зародышей, получивших размеры, меньшие, чем $a_{ст.}$. Но вот после того, как зародыши в процессе роста или растворения приобрели размеры, соответствующие $a_{ст.}$, дальнейшие изменения их величины становятся уже невозможными, так как изменения их в ту или другую сторону должны сопровождаться уже не поглощением, а высвобождением теплоты. Поэтому после достижения размера $a_{ст.}$ зародыши низкотемпературной фазы приобретают стабильность и до тех пор, пока высокотемпературная фаза остается устой-

чивой, они могут оставаться бесконечно долго в термодинамическом равновесии с ней.

Таким образом, полученные в результате выполнения теоретических исследований новые научные данные, подтверждают результаты экспериментальных исследований, свидетельствующих о возможности развития центров фазовых превращений на основе зародышей, поступающих вместе с переохлаждаемой высокотемпературной фазой из области ее термодинамически равновесного состояния.

1. *Кристиан Д.Ж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
2. *Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Сухой А.П.* Новые данные о возможности существования зародышей низкотемпературной фазы при температурах области стабильного существования высокотемпературной фазы // «Строительство, материаловедение, машиностроение». Вып. 22. Ч.1. – Днепропетровск: ПГАСА, 2003. – 80–82.
3. *Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Евсюков М.Ф., Сухой А.П.* Закономерности развития фазовых превращений аустенита в условиях повышенной скорости прерывания интенсивного охлаждения // Строительство, материаловедение, машиностроение. Днепропетровск: ПГАСА, 2002. – С. 83–86.
4. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. – М.–Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
5. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с.
6. *Kramer J., Pound D., Mehl R.* The Free Energy of formation and the Interfacial Enthalpy in pearlite. – Act. Metallurgica, 1958, v. 6. № 12.
7. *Шмыков А.А.* Справочник термиста. – М.: Машгиз, 1956. – 331 с.
8. *Лившиц Б.Г.* Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Машгиз, 1956. – 352 с.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. И.Г.Узловым