

О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, А.П.Сухой

НОВЫЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЯМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Целью работы являлось выявление природы энергетических воздействий, под влиянием которых в обрабатываемых сталях и других материалах развиваются фазовые превращения, и изучение возможностей нового методического подхода к их исследованиям. Показано, что поступательное развитие теории фазовых превращений может быть обеспечено при условии учета зависимости развития фазовых превращений от генерирования (поглощения) теплоты, необходимой для восстановления термодинамического равновесия.

сталь, фазовые превращения, исследования, методические подходы, теплота, термодинамическое равновесие

Современное состояние вопроса. Исследования физических характеристик материалов и развивающихся в них процессов, выполняемые по программам технических наук, методически однотипны: находящееся в равновесном состоянии с окружающей средой тело (образец) подвергают внешнему энергетическому воздействию определенной формы и определяют зависимость исследуемого свойства или процесса от количества воздействующей на образец энергии. Закономерности, устанавливаемые при применении таких методик на образцах с одними внешними параметрами и при одних условиях испытаний могут быть распространены и будут справедливыми и для образцов из того же материала, но с отличающимися от первых внешними параметрами или условиями испытаний. Это обеспечивает возможность достижения по данным исследований, выполненных на образцах с ограниченным набором внешних параметров и вариантов энергетических воздействий на них, надежного прогнозирования результатов, ожидаемых от образцов из того же материала при изменениях в широких пределах их параметров и вариантов энергетических воздействий.

В настоящее время подавляющий объем посвященных фазовым превращениям исследований выполняют при выведении анализируемого образца из термодинамически равновесного состояния путем внешнего термического воздействия. В большинстве случаев этого достигают путем переноса анализируемого образца в некоторую среду с температурой, отличающейся от температуры образца. Закономерности, по которым развиваются фазовые превращения при охлаждении, большей частью выявляют путем построения термокинетических диаграмм (ТКД) – при помещении образцов с одинаковой формой и размерами в различные среды с комнатной температурой, но отличающимися теплофизическими свойствами; изотермических диаграмм (ИТД) – при помещении одинаковых образцов в одну и ту же среду, нагреваемую до различных температур; диаграммы ССТ (Continuous Cooling Transformation [1]) – при помещении образцов с постоянной формой, но последовательно изменяемыми размерами в одну и ту же среду с комнатной температурой. При

проведении экспериментов по построению названных типов диаграмм на термограммах, получаемых при регистрации изменений температур обрабатываемых образцов выявляют моменты перехода изменений температуры от одной закономерностей к другим. Эти моменты считают свидетельствами начала или окончания развития в образцах определенных фазовых превращений. Типы этих превращений, а также время их начала и окончания уточняют с помощью микроструктурного анализа. Полученные значения температуры и времени начала или окончания фазовых превращений наносят на координатную плоскость «температура–время» и, объединяя одноименные точки, получают кривые изменения среднemasсовой температуры, при которой в образцах начинаются и завершаются фазовые превращения в зависимости от времени их пребывания в охлаждающих средах.

В настоящее время диаграммы ТКД, ИТД и ССТ представляются одним из наиболее совершенных инструментов исследования кинетики фазовых превращений. Поэтому можно было бы ожидать, что особенности развития превращений в одном и том же материале, выявляемые при построении одновременно всех названных выше типов диаграмм, должны были бы обеспечить возможность выработки системы положений, позволяющих по данным о развитии превращений в одних термодинамических условиях, восстанавливать кинетику их развития в отличающихся условиях. И действительно, исследования в этом направлении предпринимались неоднократно. Во многих работах, подобных [2–4], предлагались вниманию методики расчетов ожидаемых особенностей развития превращений при непрерывном охлаждении на основании данных, полученных при исследовании их развития в изотермических условиях, и наоборот. Но уже сами по себе многократно повторяющиеся и продолжающиеся до сих пор возвращения к вопросу о возможности прогнозирования кинетики превращений, характерных для одних термодинамических условий, путем применения результатов исследования их развития в других условиях, свидетельствуют о том, что кардинальное решение этой задачи так и не было найдено.

Попытки установить причину последнего выявили странную ситуацию. Было обнаружено, что в настоящее время составляющие теорию фазовых превращений данные о природе этого явления в большинстве своем представляют собой набор разного рода идей и предположений, часто противоречащих друг другу. Так, например, с одной стороны утверждается, что центры превращений могут развиваться на основе только тех зародышей, которые образуются ниже критической температуры данного фазового превращения; те же из зародышей, которые образовались выше этой температуры, должны растворяться [5, 6]. И одновременно с этим выдвигались предположения [7] о возможности существования условий, при которых зародыши низкотемпературной фазы, образовавшиеся в температурной области устойчивого состояния высокотемпературной фазы, могут длительное время сосуществовать в термодинамическом равновесии с последней. Более того, известны предположения даже о том, что и размеры подобных, равновесных с высокотемпературной фазой низкотемпературных зародышей, могут быть произвольными [8]. Но в любом случае, в соответствии с последними из названных предпо-

ложений, превращение высокотемпературной фазы в низкотемпературную может происходить и на основе развития зародышей низкотемпературной фазы, поступающих из высокотемпературной области в низкотемпературную при охлаждении.

Очевидно, одни из предлагаемых к рассмотрению гипотез действительно соответствуют реальной природе исследуемого явления, другие – ей не соответствуют. Но при подобной их противоречивости наиболее обескураживающим выглядело отсутствие даже самой идеи, на основе которой могли быть выработаны критерии, с помощью которых стало бы возможным выполнять однозначную оценку соответствия разрабатываемых на основе экспериментальных и теоретических исследований гипотез природе процессов, составляющих и сопровождающих фазовые превращения.

Выявившаяся тупиковая ситуация в попытках достижения возможности адекватной оценки результатов экспериментальных и теоретических исследований и разработки на их основе методик количественного прогнозирования развития фазовых превращений указывала на присутствие в способах обработки результатов исследований некоторого системного изъяна, препятствующего последовательному развитию теории фазовых превращений. Таким изъяном оказался разрыв между применяемыми методиками проведения эксперимента и принятой в настоящее время практикой толкования их результатов. Названный разрыв состоит в том, что, с одной стороны, применяемые методики проведения экспериментов полностью удовлетворяют условию сообщения обрабатываемым образцам энергетического воздействия. Это подтверждается начинающимся развитием в ранее находившихся в равновесном термодинамическом состоянии образцах разного рода физических процессов. С другой стороны, ни количественная, ни качественная сторона энергетического воздействия, которую испытывают обрабатываемые образцы, ни даже природа этого воздействия, при анализе результатов исследований в настоящее время во внимание номинально не принимаются. В самом деле, ни один из факторов, влияние которых учитывается при исследованиях кинетики фазовых превращений, в том числе при построении тех же диаграмм ТКД, ИТД, ССТ: время выдержки, размеры и форма образцов, температура нагрева образцов под обработку, температура охлаждающей среды и ее физические свойства, скорость охлаждения образцов и т.д., – формально энергетического воздействия не отражают. Тем не менее, при исследованиях фазовых превращений перечисленные факторы фактически применяются в качестве отдельных вариантов внешнего энергетического воздействия, которое испытывает при этом исследуемый образец. Так, при постоянстве величины некоторого энергетического воздействия, приходящегося в целом на образец, увеличение его размера подразумевает уменьшение количества энергетического воздействия, приходящегося на единицу объема образца.

Подобные замечания могут быть сделаны в отношении изменений значений всех факторов, применяемых в настоящее время взамен непосредственного количественного, или хотя бы качественного, учета параметров внешнего энергетического воздействия на образец. Более того, представляется очевидным, что если бы подобные замечания в свое время уже были бы приняты во

внимание, то уже это составило бы основу для разработки методических приемов, обеспечивающих возможность прямого прогнозирования особенностей развития фазовых превращений в одних термодинамических условиях на основе данных об особенностях их развития в отличающихся условиях. Но последнее осталось не достигнутым. Поэтому данным об особенностях развития фазовых превращений, анализируемых в зависимости от влияния разрозненных «технических» факторов, характерна пониженная информативность. Последнее заключается в том, что эти данные фактически ограничиваются лишь констатацией последовательности некоторых событий, сведения о которых не в состоянии обеспечить возможность достоверного выявления закономерностей развития физических процессов, составляющих и сопровождающих фазовые превращения.

Постановка задачи. При разработке нового методического подхода к исследованиям фазовых превращений прежде всего было необходимо уточнить природу энергетического воздействия, под влиянием которого в обрабатываемых сталях и других материалах развиваются фазовые превращения. Ранее уже было упомянуто, что выведение из термодинамического равновесия некоторой системы, в нашем случае это обрабатываемый образец, путем термического воздействия выполняют, помещая его в некоторую среду, температура которой отличается от температуры образца. С позиции термодинамики при этом происходит объединение образца и среды в новую объединенную теперь систему, в которой сразу же начинаются процессы, направленные на достижение ею нового термодинамического равновесия, отличающегося от тех, которые ранее были характерны для образца и для среды. О начале развития этих процессов свидетельствуют регистрируемые изменения температур в образце и среде (рисунок).

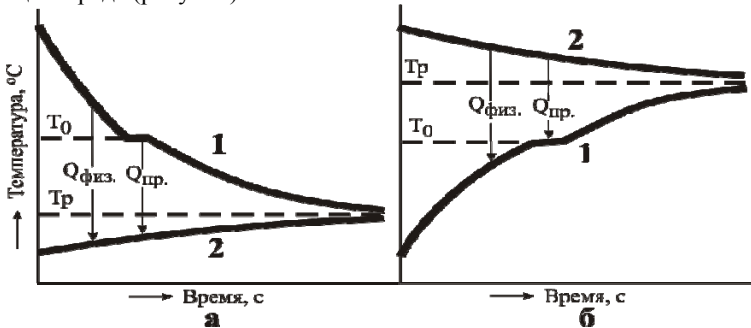


Рисунок. Изменения температуры образца (1) и среды (2) в процессе движения единой системы к термодинамическому равновесию, в том числе с наблюдающимся в образце фазовым превращением при охлаждении (а) и нагреве (б).

Приведенные данные свидетельствует, что как бы ни отличались темпы изменения температур образца и среды, эти изменения всегда направлены на сближение температур в них и достижение единой температуры для объединенной системы. Показанная на рисунке относительно большая скорость изменения температуры образца, чем среды, и большая близость температур, к

которой стремится единая система, к исходной температуре среды, является следствием превышения массой среды массы образца. Термодинамическое равновесие единая система приобретает в момент достижения одной и той же температуры во всех ее точках.

Однако сами по себе фиксируемые температурные изменения являются лишь внешним отражением наблюдающихся в обеих подсистемах изменений внутренней энергии (энтальпии – при постоянстве давления), которые происходят вследствие развития в единой системе непосредственно того процесса, который обеспечивает ей достижение равновесного состояния. Этим процессом является обмен теплотой, точнее – передача теплоты от более нагретой подсистемы к менее нагретой.

Целью работы являлось выявление природы энергетических воздействий, под влиянием которых в обрабатываемых сталях и других материалах развиваются фазовые превращения, и изучение возможностей нового методического подхода к их исследованиям.

Изложение основных материалов исследования. Для того, чтобы состоялся теплообмен, необходимы источники теплоты и ее потребители. Такими в реальных системах являются конкретные физические процессы. Выделение или поглощение теплоты происходит при изменении скорости движения атомов, изменении частоты или амплитуды колебаний атомов, изменении объема системы и др. В некоторых случаях теплоту, поступающую или поглощаемую с помощью этих источников, называют физической. Фазовые превращения также являются источником (при охлаждении) или потребителем теплоты (при нагреве), так как при переходе вещества из одной фазы в другую происходит высвобождение или поглощение теплоты превращения.

Высвобождение или поглощение физической теплоты возможно только с одновременным понижением или повышением температуры образца и среды. На рисунке участки термограмм, в пределах которых наблюдаются плавные изменения температуры в образце и среде (при охлаждении, и при нагреве) соответствуют интервалам времени, в течение которых происходит высвобождение или поглощение физической теплоты. Вместе с этим термограммы образцов и при нагреве, и при охлаждении могут показывать продолжающуюся в течение некоторого времени площадку постоянства температуры. Эти площадки свидетельствуют о том, что в образцах начал функционировать еще один источник теплоты. При этом «мощность» этого источника такова, что позволяет не только полностью исключить необходимость отвода физической теплоты, но и обеспечить отвод то предельное количество теплоты, которое при данной теплопроводности среды и сложившимся на этот момент времени градиентом температур между образцом и средой, может быть передано от одного к другому. Источник, который в состоянии обеспечить высвобождение теплоты в таких количествах, известен: при самопроизвольном теплообмене между

образцом и средой постоянство температуры в течение определенного времени может иметь место только при фазовом превращении.

Таким образом, все источники, обеспечивающие поступление или поглощение теплоты, необходимой для движения выведенной из термодинамического равновесия системы к новому равновесному состоянию, во всех случаях могут быть названы конкретно. Однако для процесса, направленного на достижение системой равновесия, это не имеет значения. Для его осуществления необходима только сама теплота. Поэтому, в условиях термического воздействия к участию в движении системы к термодинамическому равновесию привлекается только такие процессы, одним из результатов которых является высвобождение (поглощение) теплоты. Если же какой-нибудь из предполагаемых процессов в этих же условиях к высвобождению (поглощению) теплоты не способен, то такие процессы и не развиваются.

Сказанное выше в полной мере относится и к фазовым превращениям. С названных позиций фазовое превращение представляет собой лишь один из альтернативных источников выделяющейся при охлаждении и потребляемой при нагреве теплоты. Отсюда следует вывод о том, что главным, или, скорее даже единственным результатом, на достижение которого направлено развитие фазового превращения в условиях выведения системы из термодинамического равновесия путем термического воздействия, является высвобождение или поглощение теплоты. Превращение же вещества из одной фазы в другую при этом является не более, как механизм, обеспечивающим поступление или поглощение востребованной теплоты.

Изложенное выше послужило основанием для вывода о том, что возможность поступательного развития теории фазовых превращений может быть обеспечена только при условии ее перехода при исследованиях к новому методическому подходу, который базируется на учете прямой зависимости самой возможности развития фазовых превращений от их способности в условиях термического воздействия к генерированию (поглощению) теплоты, необходимой для восстановления системе термодинамического равновесия.

Приведенные выше замечания о роли теплоты превращения в процессе достижения системой термодинамического равновесия представляются тем более необходимыми, что до настоящего времени отношение к теплоте большей частью складывалось как к некоторому побочному продукту превращения, который приходится учитывать, поскольку он мешает чистоте эксперимента. При этом предпринимались попытки создания таких условий, при которых развитие фазовых превращений происходило бы при равенстве температур на фронте превращения и окружающей среды. С этой целью, например, исследовали превращения, развивающиеся в тонких, до 0,1 мм, слоях вещества, заключенных между кварцевыми пластинками [9].

Отсутствие должного внимания к теплоте фазового превращения, как одному из основных факторов, способствующих возвращению системе термодинамического равновесия, просматривается в самой формулировке фазового превращения [10]. Здесь теплота превращения всего лишь упоминается в числе термодинамических характеристик, которые при фазовых превращениях первого рода изменяются скачкообразно.

Применение нового методического подхода к исследованиям фазовых превращений должно быть обеспечено положением, позволяющим однозначно определять направление протекания процесса теплообмена. В связи с этим необходимо отметить, что это направление всегда согласуется с принципом Ле Шателье–Брауна, который устанавливает, что «внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, вызывает в этой системе такие процессы, которые ослабляют это воздействие» [11]. В соответствии с этим принципом, при выведении системы из равновесия путем внешнего термического воздействия, при охлаждении возможно развитие только таких процессов, которые обеспечивают выделение теплоты, а при нагреве – ее поглощение.

Полноценное применение нового подхода к исследованиям фазовых превращений возможно при использовании еще одного положения о развитии превращений, определяющего полноту этого процесса в зависимости от термодинамических условий, в которых он наблюдается. В первом приближении это положение в виде нового принципа может быть сформулировано следующим образом: в конкретных условиях термического воздействия развитие фазового превращения происходит с максимально возможной для этих условий скоростью выделения (поглощения) теплоты фазового превращения.

По физической сути принцип максимальной скорости выделения (поглощения) теплоты фазового превращения аналогичен одному из вариационных принципов механики, называемому принципом наименьшего действия, который утверждает, что «для данного класса сравниваемых друг с другом движений механической системы действительным является то, для которого физическая величина, называемая действием, имеет наименьшее значение» [11]. Принцип максимальной скорости выделения (поглощения) теплоты фазового превращения прежде всего свидетельствует о том, что фактором, определяющим развитие фазового превращения, является не только само по себе количество выделяемой или поглощаемой теплоты, но и скорость этого процесса. В связи с этим, исследование превращений необходимо выполнять, исходя из зависимости процесса от скорости отвода или подвода теплоты к фронту фазового превращения.

Заключение. Таким образом, результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что возможность последовательного развития теории фазовых превращений может быть обеспечена только при условии применения нового методического подхода, базирующегося на учете прямой зависимости самой возможности развития фазовых превращений от

их способности к генерированию (поглощению) теплоты, необходимой для восстановления термодинамического равновесия, утраченного системой в результате внешнего термического воздействия.

1. *Atkins M.* Atlas of Continuous Cooling Transformation diagrams for Engineering Steel. – Rotherham (Yorkshire): BSC, 1977. – 260p.
2. *Marcowitz L.M., Richman M.H.* The computation of continuous Transformation diagrams from isothermal data. // *Transection Metallurg Societe AIME.* – 1967. – 239. – №1. – P. 131–132.
3. *Utemomoto Minoru, Horiuchi Kazunari, Tamura Imao.* Pearlite transformation during continuous and its relation to isothermal transformation. // *Transection Iron and Steel Inst. Jap.* – 1983. – 23. – №8. –P.690–695.
4. *Чернышев А.П.* Компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в неизотермических условиях. // *Известия ВУЗов. Черная металлургия.* – 2001. – №2. – С.27–29.
5. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
6. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
7. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. –Ленинград: Наука, 1972. –424 с.
8. *Стеценко В.Ю., Марцкевич Е.И.* О зародышевании при затвердевании металлов. // *Металлургия машиностроения.* – 2007. – № 1. – С.32–37.
9. *Овсиенко Д.Е., Алфимцев Г.А.* О механизме и формах роста кристаллов из расплава. // *Металлы, электроны, решетка.* – Киев: Наукова думка, 1975. – С.144–167.
10. *Физический энциклопедический словарь.* – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 928 с.
11. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с.

*Статья рекомендована к печати:
ответственный редактор
раздела «Металловедение и материаловедение»
докт.техн.наук, проф. Г.В.Левченко
рецензент канд.техн.наук В.С.Лучкин*

О.Г.Сидоренко, І.П.Федорова, А.П.Сухий

Новий методичний підхід до досліджень фазових перетворень

Метою роботи є виявлення природи енергетичної дії, під впливом якої в сталях та інших матеріалах розвиваються фазові перетворення, а також вивчення можливостей нового методичного підходу до їх дослідження. Показано, що поступальний розвиток теорії фазових перетворень може бути забезпечено за умови урахування залежності розвитку фазових перетворень від генерації (поглинання) теплоти, необхідної для відновлення термодинамічної рівноваги.