

О.Г.Сидоренко, Л.Г.Тубольцев, И.П.Федорова,
А.П.Сухой, Ж.А.Дементьева

ПРИРОДА ЭКСТРЕМАЛЬНОГО ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ, РАЗВИВАЮЩЕГОСЯ ПРИ ОТОГРЕВЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ

Целью работы являлось определение природы эффекта экстремального повышения скорости распада переохлажденного аустенита, обнаруженного при исследовании структуры арматурного проката, термически упрочняемого с применением способа прерывистой закалки. Установлено, что природа экстремального повышения скорости фазовых превращений связана с развитием самого фронта превращения.

прерывистая закалка, экстремальное повышение скорости фазового превращения, переохлажденная высокотемпературная фаза, фронт превращения

Состояние вопроса. В процессе совершенствования технологии производства термически упрочненного арматурного проката, наряду с основным способом термического упрочнения – прерванной закалкой, была освоена и новая его разновидность – прерывистая закалка. Отличие последней состоит в том, что один непрерывный период интенсивного охлаждения разбивают на два периода с паузой между ними. Благодаря паузе сохранившийся в сердцевинных слоях избыток теплоты поступает в прилегающие к поверхности слои проката и отогревает их до относительно высоких температур.

Длительность паузы между периодами интенсивного охлаждения при прерывистой закалке не превышает, как правило, 1 с. Тем не менее, для мартенсита, успевшего сформироваться в прилегающем непосредственно к поверхности слое, и этого оказывается достаточно для протекания в нем высокого отпуска. За счет этого улучшаются многие механические и эксплуатационные свойства арматурного проката. В то же время, известные в настоящее время закономерности превращений аустенита не давали оснований для предположений о возможности настолько существенного влияния названных условий отогрева на кинетику его превращений, чтобы это могло быть выявлено уже с помощью светового микроскопа. Поэтому, появление после применения прерывистой закалки в удаленных от поверхности слоях проката, в пределах которых при прерванной закалке наблюдается только непрерывный мартенситный слой, продуктов превращений аустенита диффузионного типа, в т.ч. включений избыточного феррита, колоний перлита (рис.1), оказалось неожиданным. При этом наибольшую неожиданность представляла собой необычно высокая скорость роста, которой должны были бы обладать выявляемые центры пре-

вращений с тем, чтобы за отведенное для их роста время достигать обнаруживаемых размеров [1].

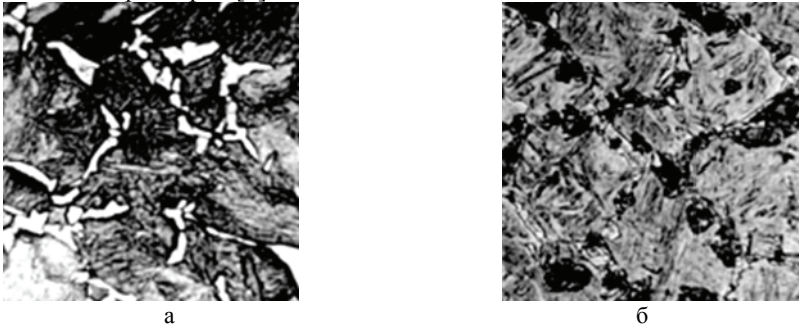


Рис.1. Микроструктура арматурной стали Ст3пс диаметром 14 мм на удалении 1,65 мм (а) и стали 28С на удалении 1,75 мм (б) от поверхности после упрочнения по режимам прерывистой закалки: а) закалка, 0,4с + пауза, 0,8с,+ закалка, 0,8с; б) закалка, 0,8с + пауза, 0,8 с + закалка,1,2с.

Целью работы являлось определение природы эффекта экстремального повышения скорости распада переохлажденного аустенита, обнаруженного при исследовании структуры арматурного проката, термически упрочняемого с применением способа прерывистой закалки.

Изложение основных материалов исследования. На рис.2 приведено положение временных параметров одного из режимов прерывистой закалки (интенсивное охлаждение 0,7 с + пауза 0,9 с +интенсивное охлаждение 3,5 с), совмещенного со шкалой времени термокинетической диаграммы распада аустенита этой же стали. Опыты выполняли на протяженных образцах сечением 4,0 x 7,0 мм из стали, содержащей 0,32 % С, 0,32 % Мп и 0,31 % Si. При этом интенсивному охлаждению подвергали со стороны одной из боковых поверхностей шириной 4мм.

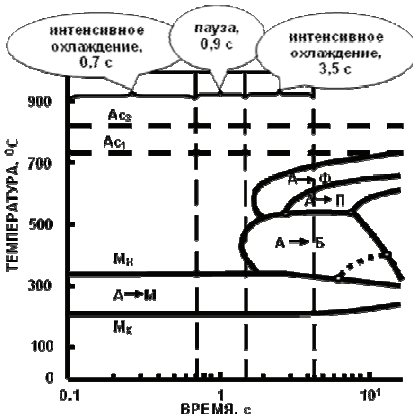


Рис.2. Положение временных параметров режима прерывистой закалки образца из стали с 0,32 % С; 0,32 % Мп и 0,31 % Si относительно линий термокинетической диаграммы распада аустенита этой стали.

Благодаря приведенному на рис.1 совмещению видно, что пауза в режиме прерывистой закалки, в течение которой только и могут развиваться превращения, завершается еще до того момента, когда в условиях непрерывного охлаждения могут быть обнаружены самые первые признаки начинающегося диффузионного распада аустенита. И в это же время, в структуре подвергнутого прерывистой закалке образца обнаруживаются, как свидетельствует кривая 1 на рис. 3, слои, содержащие в мартенситной матрице до 10 % перлита.

Та же самая кривая 1 (рис.3) свидетельствует и о том, что достигаемая за 0,9 с паузы степень эвтектоидного распада аустенита непостоянна. По мере удаления от поверхности она сначала возрастает, при 1,6 мм удаления достигает максимума в 10 %, а далее понижается. Такой же характер изменения доли эвтектоида по сечению наблюдается и после применения режима с 0,5 с паузы (кривая 2, рис.3). Только в этом случае максимум эвтектоида наблюдается при удалении от поверхности на 2,2 мм и доля его в структуре лишь слегка превышает 1 %.

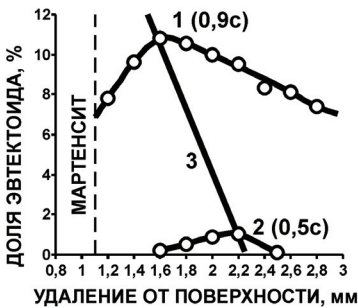


Рис.3. Изменение доли эвтектоида в структуре образца из стали с 0,32 % С; 0,32 % Мп и 0,31 % Si после применения прерывистой закалки по режимам: 1 – закалка, 0,7с + пауза, 0,9с + закалка, 3,5с; 2 – закалка, 0,7с + пауза 0,5с + закалка, 3,5с; 3 – линия максимального содержания эвтектоида в структуре.

Большая, чем при 0,9 с паузы, удаленность от поверхности слоя с максимумом содержания колоний эвтектоида в структуре указывает на то, что по мере увеличения длительности паузы, слой, в котором содержится максимум эвтектоида, смещается в сторону поверхности. Примерную траекторию этого смещения должна описывать линия 3 (рис. 3).

Некоторые закономерности, сопровождающие смещение слоя с максимумом эвтектоидного превращения были выявлены при анализе изменений температуры в слоях, отогреваемых в течение паузы между периодами интенсивного охлаждения. Так (рис. 4), отрезки, заключенные между точками пересечений перпендикуляров к оси абсцисс, соответствующих удалениям от поверхности в 1,6 мм, 2,0 мм и 2,2 мм, с кривыми распределения температуры по сечению образца в момент начала паузы (линия 1), с одной стороны, и завершения пауз продолжительностью 0,5 с (линия 2) и 0,9 с (линия 3) – с другой стороны, позволяют проследить за изменениями температуры в данных слоях в процессе их отогрева.



Рис. 5. Кривая влияния степени переохлаждения на линейную скорость кристаллизации [2].

Повышенную скорость фазового превращения наблюдают и при кристаллизации аморфных пленок [3]. При этом скорости роста центров могут на много порядков превышать наблюдаемые в обычных процессах кристаллизации. В том числе фиксировали скорости роста до 0,25 м/с в аморфных пленках сурьмы, и до 1,0 м/с – кремния.

Было высказано предположение, что в аморфных пленках ускорение кристаллизации протекает путем самоподдерживающегося процесса через жидкую («взрывная кристаллизация») или твердую («ударная кристаллизация») фазу за счет энергии, выделяющейся при образовании кристаллов. Действительно, при отсутствии стороннего источника энергии, как это имеет место при прерывистой закалке, единственным источником энергии, за счет которого может быть достигнуто повышение температуры фронта превращения, может быть только высвобождающаяся теплота фазового превращения. Однако само по себе уточнение источника поступления энергии, обеспечивающего возможность развития самоподдерживающегося процесса, еще недостаточно для объяснения природы резкого возрастания скорости роста центров новой фазы, которое наблюдают при кристаллизации аморфных пленок.

Очевидно, природа выявленного эффекта экстремального возрастания скорости фазового превращения могла быть установлена только одновременно с определением природы температуры переохлаждения, при достижении которой наблюдается максимум скорости распада высокотемпературной фазы. Поэтому, прежде всего было необходимо выяснить отличия термодинамических условий протекания фазового превращения, наблюдающихся при распаде высокотемпературной фазы и развивающегося непосредственно в процессе ее переохлаждения при непрерывном охлаждении, от тех, которые имеют место при распаде этой же фазы, предварительно переохлажденной до определенной температуры.

При непрерывном охлаждении в соответствии с [4], существует относительно большой диапазон возрастания значений градиента температур перед фронтом развивающегося фазового превращения, в пределах которого температура фронта сохраняется постоянной и равной критической температуре T_0 данного фазового превращения. Постоянство температуры

фронта превращения определяется тем, что при непрерывном охлаждении, то есть непрерывном отводе теплоты от образца, должно непрерывно развиваться и фазовое превращение, создавая избыток теплоты превращения, который и отводится за пределы образца. Очевидно, что при этом и сам центр фазового превращения отогревается до максимально возможной температуры, равной температуре превращения T_0 . Превысить эту температуру центр превращения не может, так как это должно было бы приводить к обратному превращению низкотемпературной фазы в высокотемпературную с поглощением теплоты превращения вместо ее выделения, что в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна в условиях продолжающегося непрерывного охлаждения образца невозможно. Поэтому последовательное развитие фазового превращения при равенстве температуры фронта превращения T_0 возможно только при немедленном отводе от него выделяющейся теплоты превращения. А так как неинвариантным превращениям (в данном случае – эвтектоидный распад аустенита) характерно постоянство удельного количества выделяющейся теплоты превращения, то при постоянной скорости отвода теплоты от образца объемная скорость развивающегося в нем фазового превращения также должна быть постоянной, и ее изменения могут происходить только синхронно с изменениями скорости теплоотвода.

С другой стороны, понижение температуры фронта превращения относительно критической температуры T_0 должно означать, что начиная с некоторого момента количество отводимой от образца теплоты превысило ее количество, поступающее от фазового превращения. Образующийся при этом дефицит теплоты компенсируется за счет выделения физической теплоты при понижении энергии колебательного движения атомов. Но при отводе физической теплоты происходит понижение температуры образца. Поэтому однажды начавшееся понижение температуры фронта превращения должно, казалось бы, безостановочно продолжаться вплоть до усреднения температуры по сечению образца и окружающей его среды. Однако, как показано в [5], этого, как правило, не происходит вследствие начинающегося повышения дисперсности продуктов фазового превращения. Объясняется это тем, что при повышении дисперсности увеличивается площадь межзеренных и межфазных границ продуктов превращения с соответствующим возрастанием расхода энергии на их формирование. Это приводит к уменьшению удельного количества выделяющейся теплоты превращения и, как следствие, к понижению оптимальной температуры развития самого превращения. А так как последнее происходит в темпе, опережающем скорость понижения температуры образца, то на определенном этапе повышения дисперсности температура образца и оптимальная температура развития превращения сравниваются, а фазовое превращение получает возможность прогрессирующего развития.

В отличие от непрерывного охлаждения, при распаде предварительно переохлажденной высокотемпературной фазы фазовое превращение мо-

жет происходить в условиях, когда температура высокотемпературной фазы, окружающей начавших развитие центров низкотемпературной фазы, не только существенно понижена относительно T_0 и равномерно распределена по сечению образца, но и постоянна, так как дополнительное термическое воздействие на образец в этот момент может и не выполняться.

Для анализа были выделены три варианта возможных особенностей распада переохлажденной высокотемпературной фазы в зависимости от достигнутой температуры переохлаждения. При первом из них распад высокотемпературной фазы происходит в условиях, когда сумма значений достигнутой температуры переохлаждения $T_{\text{пер.}}$ и величины температурного интервала отогрева $\Delta T_{\text{от.}}$, на которую может повыситься температура переохлажденной высокотемпературной фазы за счет выделения теплоты превращения, превышает критическую температуру превращения:

$$T_{\text{пер.}} + \Delta T_{\text{от.}} > T_0. \quad (1)$$

При втором варианте распад переохлажденной высокотемпературной фазы происходит в условиях, при которых сумма температур $T_{\text{пер.}}$ и $\Delta T_{\text{от.}}$ не достигает значения T_0 :

$$T_{\text{пер.}} + \Delta T_{\text{от.}} < T_0. \quad (2)$$

При третьем варианте распад переохлажденной фазы происходит при равенстве суммы температур $T_{\text{пер.}}$ и $\Delta T_{\text{от.}}$ критической температуре превращения T_0 :

$$T_{\text{пер.}} + \Delta T_{\text{от.}} = T_0. \quad (3)$$

В уравнениях всех трех вариантов значение $\Delta T_{\text{от.}}$ в соответствии с [2] равно:

$$\Delta T_{\text{от.}} = \frac{q}{c} \quad (4)$$

где q – удельная теплота превращения;
 c – теплоемкость.

При соблюдении условий, ограниченных вариантом (1), центры превращения начинают развитие при температуре, равной температуре переохлаждения. Однако за счет выделяющейся теплоты превращения их температура сначала в ускоряющемся темпе повышается и, достигнув значения T_0 , такой должна оставаться и при последующем развитии центров превращения. Одновременно с этим скорость роста центров сначала также в ускоренном темпе повышается и, после достижения максимума при T_0 , начинает понижаться. Последнее является следствием ограничивающего влияния на скорость роста центров скорости отвода теплоты фазового

превращения от фронта превращения в матрицу. Такое влияние объясняется тем, что при сохраняющейся постоянной температуре развивающегося фронта превращения и повышающейся за счет поступления теплоты превращения температуре матрицы, градиент температуры между фронтом превращения и матрицей непрерывно уменьшается. Соответственно этому непрерывно уменьшается и скорость отвода теплоты от фронта превращения. В конце концов при достижении матричной фазой температуры T_0 , и градиент температуры, и скорость роста центров превращения, и скорость выделения теплоты превращения становятся равными нулю. Фазовое превращение на этом прекращается, так как между высокотемпературной и низкотемпературной фазами устанавливается термодинамическое равновесие.

Если сумма значений температуры переохлаждения и температурного интервала отогрева соответствуют варианту (2), то фазовое превращение, как и при первом варианте, свое развитие начнет при температуре центров превращения, равной температуре переохлаждения матрицы. Однако из-за того, что центры превращения начинают рост при исходной температуре более низкой, чем при первом варианте, то и их скорость роста будет более низкой. Вследствие этого рост центров пойдет по пути формирования структур с повышенной дисперсностью продуктов фазового превращения, что существенно сдерживает повышение скорости роста центров и температуры на фронте превращения. При этом, в отличие от первого варианта, повышение температуры матрицы при поступлении в нее теплоты превращения будет не угнетать, а способствовать повышению и скорости роста центров, и температуры окружающего их фронта превращения. Это возможно, если температура фронта еще не достигла ограничения в виде критической температуры T_0 , и может возрастать одновременно с температурой матрицы. В итоге, при соблюдении условий, соответствующих варианту (2), фазовое превращение будет протекать с непрерывно повышающейся скоростью вплоть до полного расходования высокотемпературной фазы. Градиент температур между фронтом превращения и остаточными объемами переохлажденной высокотемпературной фазы сохраняется до распада последних из них.

Результаты анализа особенностей распада предварительно переохлажденной высокотемпературной фазы в условиях, соответствующих вариантам (1) и (2), свидетельствуют о том, что даже при полном отсутствии обмена теплотой между образцом, матрица которого состоит из переохлажденной высокотемпературной фазы, и окружающей образец средой, фазовое превращение в образце происходит в соответствии с общими для этого процесса положениями [4], которые состоят в следующем:

– фазовое превращение возможно только при условии наличия градиента температур между фронтом фазового превращения и находящейся с ним в контакте теплоотводящей средой. В качестве последней в настоя-

щем случае выступает матрица из переохлажденной высокотемпературной фазы;

– фазовое превращение происходит при соблюдении баланса количества отводимой от фронта превращения в матрицу теплоты и избытка теплоты превращения, сложившегося после частичного ее расходования на отогрев испытываемого превращения объема высокотемпературной фазы.

– фактором, контролирующим скорость роста центров превращения, является скорость отвода теплоты в окружающую матрицу.

Однако при анализе особенностей распада предварительно переохлажденной высокотемпературной фазы в условиях, соответствующих варианту (3), было обнаружено, что в настоящем случае развитие превращения приведенным выше положениям отвечает не в полной мере. Так, соответствие первому и второму положениям при этом наблюдается полное, но нет соответствия третьему из положений. А именно, распад высокотемпературной фазы в условиях, ограниченных вариантом (3), скоростью отвода теплоты от фронта фазового превращения не контролируется.

Выявлено, что при распаде высокотемпературной фазы, переохлажденной относительно T_0 на величину отношения удельной теплоты превращения к теплоемкости материала (q/c), испытываемое превращение ее объема за счет выделяющейся теплоты превращения должны отогреваться ровно до T_0 . Избытка теплоты превращения, который в обязательном порядке должен был бы отведен в матрицу, в этом случае не формируется. Такое состояние сохраняется и при продолжающемся распаде прилегающих к фронту превращения переохлажденных до температуры $T_0 - q/c$ слоев высокотемпературной фазы. При этом переход от температуры матрицы к температуре фронта происходит в пределах расстояния, приближающегося к нулю, а градиент температуры стремится к бесконечности. В этом случае к бесконечности стремится и скорость продвижения фронта превращения. Термодинамические условия, при которых достигается максимальная скорость роста центров превращения, иллюстрирует рис. 6.

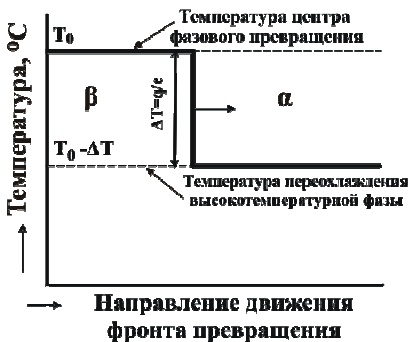


Рис. 6 Условие для достижения максимальной скорости роста центров фазовых превращений.

Рис. 6 Условие для достижения максимальной скорости роста центров фазовых превращений.

Но очевидно, бесконечно большой скоростью превращения не может быть даже при потере скоростью отвода теплоты от фронта превращения функций контролирующего фактора, т.к. эта функция переходит к друго-

му фактору. Соответственно этому устанавливаются и новые предельные значения скорости развития этого же процесса. В рассматриваемом в настоящей работе случае произошел переход контролирующей функции к одному из факторов, определяющему перестройку кристаллической решетки одной фазы в кристаллическую решетку другой. Соответственно с этим переходом происходит и резкое, на несколько порядков, повышение скорости роста центров фазового превращения.

Предложенное объяснение природы эффекта экстремального повышения скорости роста центров фазовых превращений, наблюдающегося при распаде переохлажденной высокотемпературной фазы, дает возможность объяснения закономерностей формирования структуры арматурного проката, термически упрочняемого с применением способа прерывистой закалки. Эти особенности состоят в том, что в отогреве переохлажденного аустенита, прилегающего к развивающимся центрам фазовых превращений, принимает участие не только теплота фазового превращения, но и поступающая из сердцевинных слоев проката (в периоды прерывания внешнего интенсивного охлаждения) физическая теплота, высвобождающаяся при понижении температуры вследствие уменьшения энергии колебательного движения атомов.

Можно выделить следующие моменты влияния поступающей физической теплоты на развитие превращений диффузионного типа в переохлажденном аустените. Если температура начала отогрева переохлажденного аустенита была ниже $T_0 - q/c$, что наблюдается в более близких к поверхности проката слоях, то при поступлении физической теплоты наблюдается ускоренное повышение температуры не только аустенита, но и окружающего центры превращений фронта фазовых превращений. Соответственно этому происходит ускоренное повышение и скорости роста центров превращения, вплоть до того момента, когда при достижении аустенитом температуры $T_0 - q/c$ скорость роста центров превращения возрастет до максимума. Однако при продолжающемся повышении температуры аустенита за счет поступления физической теплоты и превышения ее значения $T_0 - q/c$, скорость роста центров начнет убывать.

Если при поступлении физической теплоты отогрев переохлажденного аустенита начинается от температуры, превышающей $T_0 - q/c$, что наблюдается в более удаленных от поверхности проката слоях, то с ее повышением скорость роста центров будет только понижаться. То есть в этом случае экстремального повышения скорости роста центров происходить не будет.

Вывод. Установлено, что природа экстремального повышения скорости фазовых превращений переохлажденной высокотемпературной фазы заключается в переходе функции, контролирующей скорость развития превращения, от фактора внешнего термического воздействия на фронт фазового превращения к одному из факторов, определяющих развитие

самого фронту превращення, которое состоит в перестройке кристаллической решетки одной фазы в кристаллическую решетку другой.

1. *Сидоренко О.Г.* О температурных интервалах фазовых превращений при распаде аустенита. //Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск: Gaudeamus, 2000. – С.158–159.
2. *Тамман Г.* Металлография. – Ленинград: Ленхимсектор, 1931. – 446 с.
3. *Александров Л.Н.* О механизме взрывной (ударной) кристаллизации аморфных пленок // Рост кристаллов. Т. XIV – М.: Наука, 1983. – С.12–22.
4. *Зависимость* роста зародышей низкотемпературной фазы от температуры их образования. / О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, Л.Г.Тубольцев, А.П.Сухой // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Вып. 17. – Днепропетровск: «Визион», 2008. – С. 205–212.
5. *Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Сухой А.П.* Методика исследования фазовых превращений, обеспечивающая возможность оценки соответствия результатов исследования закону сохранения энергии. // Новейшие материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2005. – №2. – С.83–87.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук Г.В.Левченко
Рецензент канд.техн.наук В.С.Лучкин*

О.Г.Сидоренко, Л.Г.Тубольцев, І.П.Федорова, А.П.Сухий, Ж.А.Дементьєва
***Природа екстремального підвищення швидкості фазового перетворення,
що розвивається при відігріві переохолодженої високотемпературної фази.***

Метою роботи є визначення природи ефекту екстремального підвищення швидкості розпаду переохолодженого аустеніту, виявленого при дослідженні структури арматурного прокату, термічно зміцнюваного із застосуванням способу переривистого гарту. Встановлено, що природа екстремального підвищення швидкості фазових перетворень пов'язана з розвитком самого фронту перетворення.