

05

© 1991 г.

## К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ

С. И. Медников, Д. М. Гуреев

Развиты представления об элементарном акте перестройки решетки при фазовых превращениях первого рода как переходе группы ионов (кластера) из одной фазы в другую. На основе микроскопического рассмотрения предложена методика определения параметров кластера, исходя из свойств материала и термодинамических параметров фазового превращения. Введено в рассмотрение понятие скорости перестройки решетки. Исходя из кластерной модели перестройки решетки получены выражения для энергии активации роста новой фазы. Полученные результаты использованы для численных расчетов кинетики  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе при быстром нагреве, которые дали удовлетворительное согласие с экспериментом.

1. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал по фазовым превращениям первого рода (ФП) в металлах и сплавах. Интерес к исследованиям в этой области стимулирован потребностями технологий термической обработки. Особо следует отметить новые задачи, которые возникли в связи с развитием технологий обработки металлов и сплавов концентрированными потоками энергии, поскольку в этом случае превращение протекает в неравновесных условиях значительного перегрева над температурой фазового равновесия. Ввиду большой практической важности наибольшие усилия были направлены на изучение  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе и сплавах на его основе. Основные модели, предложенные для описания ФП, рассмотрены в [1-10]. Было получено качественное, а в отдельных случаях и количественное описание ФП. Однако известны эксперименты и расчеты, противоречащие этим моделям [11, 12].

В ранних теориях ФП рассматривались с позиций термодинамики, основное внимание уделялось выяснению критического характера процесса. Согласно [1], образование новой фазы в метастабильной среде происходит путем флуктуационного образования зародышей критического размера. Вероятность образования зародыша, содержащего  $n$  атомов, есть

$$w(n) \sim \exp(-\Delta\Phi_n/kT) \exp(-Q/kT), \quad (1)$$

где  $\Delta\Phi_n$  — работа образования зародыша, определяемая из баланса объемного и поверхностного членов;  $Q$  — энергия активации самодиффузии;

$$\Delta\Phi_n = -vn\Delta S\Delta T + \beta n^2\sigma. \quad (2)$$

Здесь  $v$  — атомный объем,  $\Delta S$  — скачок энтропии при ФП,  $\Delta T$  — перегрев над температурой фазового равновесия  $T_0$ ,  $\beta \sim 1$  — коэффициент формы,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения.

Размер критического зародыша определяется из условия экстремума (2). Расчеты по (1), (2) приводят к результатам, далеким от эксперимента, что указывает на неприменимость такого подхода к металлам [13].

В качестве альтернативы получил развитие кинетический подход, основанный на использовании уравнения релаксации для описания ФП

$$\dot{\xi} = -\xi/\tau, \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{ph}/kT), \quad (4)$$

где  $\xi$  — степень превращения,  $\tau_0$  — время атомных колебаний,  $U_{ph}$  — энергия активации ФП [9, 10].

Несмотря на то что с помощью (3), (4) в ряде случаев удается удовлетворительно описать экспериментальные данные, такой подход не лишен противоречий. Из (3), (4) следует, что процесс возможен при любой температуре, что опровергается практикой термообработки. Фактически формулы (3), (4) непригодны для описания ФП вблизи температуры фазового равновесия. Кроме того, поскольку для характеристики ФП используется только один параметр  $\xi$ , то невозможно корректно учесть исходную и исследовать получаемую в результате превращения структуру металла.

Можно сразу указать фундаментальное ограничение на применение рассмотренных выше теорий к описанию ФП. В металловедении установлено, что ФП развиваются по механизму зарождения и роста, т. е. требуют для своего описания величин с размерностью длины и времени. Однако ни в термодинамике, ни в теории релаксации таких величин нет. Кроме того, в металловедении также установлено, что процессы зарождения и роста при ФП, которые описываются на основании разных теорий, имеют флуктуационную природу. За одну флуктуацию к новой фазе присоединяется группа ионов (кластер). Обычно принимается, что кластер состоит лишь из одного иона [1, 3]. Отметим, что такое описание чисто феноменологическое, поскольку корректное описание движения одного иона в решетке возможно только на основе квантовой теории.

Целью данной работы является разработка микроскопического подхода к описанию ФП. Микроскопический подход применяется к следующим принципиальным вопросам теории ФП: обоснование коллективного характера перестройки решетки при ФП, проявляющегося в большом числе ионов, образующих кластер, и определение параметров кластера через параметры материала, установление единой физической природы процессов зарождения и роста и выражение их численных характеристик через параметры кластера.

2. Для определения размеров кластера выражение типа (2) неприменимо. Действительно, в задаче (2) линейный размер зародыша не является параметром теории, а определяется из условия экстремума работы образования зародыша, что связано с отсутствием в термодинамике величин с размерностью длины. Истинным параметром теории является корреляционная длина. Поскольку как толщина поверхностного слоя, так и размер зародыша имеют порядок корреляционной длины, то разделение работы образования зародыша на поверхностную и объемную части неправомерно, т. е. условия применимости (2) не выполняются [2]. Однако размер зародыша можно оценить из термодинамических параметров ФП, в которых он содержится в скрытом виде [14, 15]

$$R \sim \frac{1}{\sigma} \Delta S \cdot T_0. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta S \cdot T_0$  — скрытая теплота перехода. В дальнейшем все численные оценки будут сделаны для  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе. В этом случае  $\sigma \sim 0.2$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\Delta S \cdot T_0 \sim 960$  Дж/моль,  $R \sim 2 \cdot 10^{-9}$  м.

В работах [6, 16] для отражения флуктуационного характера ФП предлагается учитывать в (2) флуктуационный член

$$\Delta \Phi = \Delta \Phi_n - Q_n (\bar{n}^2)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $\Delta \Phi_n$  — определяется (2);  $Q_n$  — необходимая для изменения числа частиц энергия активации, имеющая порядок теплоты испарения;  $(\bar{n}^2)^{1/2}$  — среднеквадратичная флуктуация числа частиц.

Принципиально, что работа образования зародыша (6) имеет минимум при малых  $n$ , который в рамках термодинамики отвечает образованию кластера (рис. 1).

Из (6) следует, что поверхностный вклад в работу образования кластера может быть компенсирован объемным и флуктуационным членами [16]. Оценим размеры кластера в предположении компенсации поверхностной энергии энергией флуктуации

$$R \sim (Q_n / \sigma)^{1/2}. \quad (7)$$

Положив  $Q_n$  равным 4 эВ, получим  $R \sim 2 \cdot 10^{-9}$  м. Заметим, что введение в (6) члена, учитывающего вклад упругой энергии, сводится к перенормировке объемного члена в (2) и не может привести к существенному изменению  $R$ .

Таким образом, кластер есть связанное состояние дефекта (флуктуации) и неравновесной среды. Кластер можно рассматривать как «шубу» дефекта, которая перемещается вместе с последним при его движении. Принципиально, что ионы практически не перемещаются при таком движении, т. е. при ФП происходит обмен не ионами между фазами, как это принимается в традиционном рассмотрении [1, 3], а обмен состояниями ионов.

В дальнейшем для описания кластера используется общая теория перестройки решетке, основные результаты которой изложены в [15]. Установлено, что перестройка решетке происходит за счет обмена коллективными возбуждениями ионов и сопровождается появлением ненулевого параметра деформации  $\epsilon$ , что связано с бозе-конденсацией коллективных возбуждений. Для ФП параметр деформации равен фазовой дилатации  $\epsilon_{ph}$ . Минимальный размер области перестройки решетке есть

$$\Lambda = a/\epsilon_{ph}, \quad (8)$$

где  $a$  — параметр решетке.

Отметим, что использование результатов, полученных на континуальных моделях [15], оправдано, поскольку число ионов в кластере много больше единицы. Для определения скорости ионов (скорости перестройки решетке) используем известное выражение для деформации в звуковой волне

$$v = c_s \cdot \epsilon_{ph}, \quad (9)$$

где  $c_s$  — скорость звука.

Время перестройки решетке есть

$$\tau_0 = a\epsilon_{ph}/v, \quad (10)$$

что соответствует периоду атомных колебаний. Ввиду коллективного характера перестройки решетке  $\tau_0$  представляет собой время перестройки для кластера в целом. Время жизни кластера в  $1/\epsilon_{ph}$  раз больше.

Определим минимальное значение скорости перестройки решетке. Для этого заметим, что расстояние между энергетическими уровнями ионного потенциального рельефа есть

$$E_b = \hbar^2/a^2M, \quad (11)$$

где  $M$  — масса иона.

Приравнивая (11) кинетической энергии ионов, получим известное соотношение [17, 18]

$$v_b = \hbar/aM \sim 10^{-2} - 10^{-3} c_s. \quad (12)$$

При  $v$ , определяемым значением (9),  $a$  уже не будет в точности соответствовать параметру решетке, а подлежит определению из эксперимента.

Кластер есть локальное возбужденное состояние кристалла. Согласно [15, 19] в таких состояниях хорошо выявлена диффузионная мода с коэффициентом диффузии  $ac_s$ . За время жизни кластера возмущение распространяется от дефекта на расстояние

$$R = (ac_s\tau_c)^{1/2}, \quad (13)$$

где  $\tau_c$  — время жизни кластера.

Из (13) следует

$$R^2 = a\Lambda. \quad (14)$$

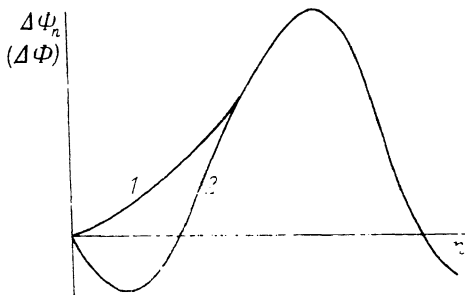


Рис. 1. Зависимость термодинамического потенциала  $\Delta\Phi_n$  ( $\Delta\Phi$ ) при гомогенной нуклеации от числа частиц  $n$ .

1 — соотношение (2), 2 — соотношение (6).

Соотношение (14) было получено в [17, 18] на основе интерпретации экспериментальных данных по акустической эмиссии из областей перестройки решетки при деформации. В рамках аксиоматической теории возбудимых сред (14) можно интерпретировать как огибание звуковой волной дефекта [20]. Огибающая есть эвольвента дефекта (рис. 2).

Рассмотрим тепловые колебания ионов в кластере, учитывая, что вследствие коллективного характера перестройки решетки флуктуации должны быть пропорциональны квадрату числа частиц. Тогда

$$\varepsilon_{ph} = (\bar{n}^2)^{1/2} n = \bar{x}_T^2 / a^2, \quad (15)$$

где  $\bar{x}_T^2$  — средний квадрат амплитуды ионных тепловых колебаний.

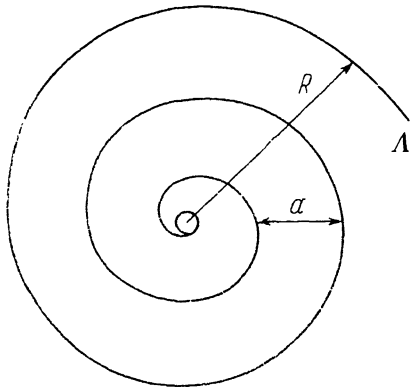
На основании (14), (15) можно получить соотношение, определяющее  $R$ ,

$$R = (\bar{x}_T^2)^{1/2} / \varepsilon_{ph}. \quad (16)$$

Заметим, что условия (15), (16) критические по своему смыслу. Точное равенство выполняется лишь при температуре  $T_0$ .

3. Целью дальнейшего изложения является применение развитого выше кластерного механизма перестройки решетки к описанию кинетики ФП на примере  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе. Как указывалось в [5], исследовать процесс ФП в «чистом» виде, не осложненном побочными процессами, возможно

Рис. 2. Задаваемая соотношением (14) спираль Архимеда — эвольвента дефекта длиной  $\Delta$ , радиуса  $R$  и с шагом  $2\pi a$ .



в условиях быстрого нагрева. При этом основной экспериментально регистрируемой величиной является степень превращения. Для описания кинетики ФП с помощью уравнения Колмогорова достаточно знать скорость зарождения  $J$  и скорость роста новой фазы  $G$  [1, 3, 5]. Задача определения  $J$  и  $G$  сводится в свою очередь к определению соответствующих энергий активации.

Для определения энергии активации роста используем результат [21]

$$\ln(\tau_{ph}/\tau_0) = a^2 / 2\bar{x}_T^2 = U/kT, \quad (17)$$

где  $\tau_{ph}$  — время ожидания флуктуации;  $U$  — энергия активации роста, которая в рассматриваемом приближении постоянна.

Для  $\varepsilon_{ph} \sim 2.5 \cdot 10^{-2}$  с учетом (15) получаем  $U/kT_0 \sim 20$  или  $U \sim \sim 180$  кДж/моль. Этот результат находится в соответствии с данными [10].

Применяя для кластера теорию абсолютных скоростей реакций получим скорость роста новой фазы

$$G = 2R \operatorname{sh}(\Delta S \Delta T n / kT) \exp(-U/kT) / \tau_0, \quad (18)$$

где  $n$  — число ионов в кластере.

Отличие (18) от известных выражений для скорости роста [1, 3] состоит, во-первых, в том, что величина  $R > a$ , и, во-вторых, в том, что движущая сила превращения увеличивается в  $n$  раз.

Согласно [1], скорость зарождения  $J$  определим из выражения

$$J = n_s [2\tau_0 \operatorname{sh}(\Delta S \Delta T n / kT) \exp(-U/kT)]^{-1}, \quad (19)$$

где  $n_s$  — равновесное число кластеров в единице объема

$$n_s = (\Delta \cdot R^2)^{-1} \exp(-Q/kT) \exp(S/k), \quad (20)$$

где  $Q$ ,  $S$  — энергия и энтропия самодиффузии соответственно,  $\Delta$  — структурный параметр,  $(\Delta \cdot R^2)^{-1}$  — число потенциальных мест зарождения в единице объема (отношение площади границ в единице объема к площади кластера).

Для численных расчетов будем использовать уравнение Колмогорова в факторизованном виде

$$-\ln(1 - \xi) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t J dt' \left( \int_0^t G dt' \right)^3, \quad (21)$$

где  $t$  — время развития превращения.

Уравнение (21) дает несколько завышенное значение для  $\xi$  по сравнению с точным уравнением, поскольку, согласно (21), все зерна новой фазы имеют к моменту времени  $t$  одинаковый максимальный размер. Однако, учитывая экспоненциальную зависимость  $G$  и  $J$  от температуры, можно показать, что

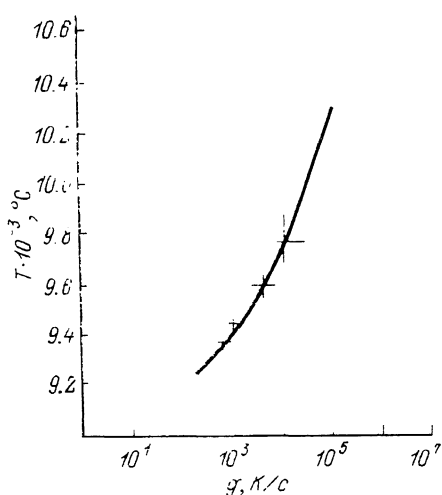


Рис. 3. Зависимость температуры  $T$  от скорости нагрева  $g$  для 5%  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе.

Точки — экспериментальные данные [\*].

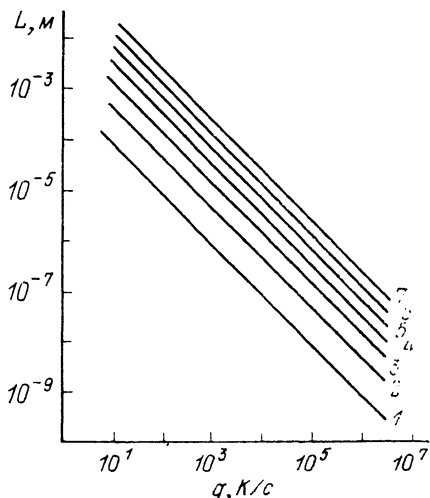


Рис. 4. Теоретические зависимости размера зерна  $\gamma$ -фазы  $L$  от скорости нагрева  $g$ .

Перегрев над точкой фазового равновесия, °C: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80, 5 — 100, 6 — 120, 7 — 140.

величины интегралов в (21) определяются в первом приближении по параметру  $kT_0/U$  своими значениями на верхнем пределе, что и оправдывает сделанное приближение. Поскольку далее (21) применяется к изучению ФП при нагреве с постоянной скоростью  $g$ , то можно заменить  $t$  через  $T/g$  и перейти в (21) от интегрирования по времени к интегрированию по температуре.

При численном исследовании кинетики  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе при быстром нагреве для определения параметров, входящих в  $G$  и  $J$ , использовались следующие источники. Для определения  $T_0$ ,  $\epsilon_{ph}$ ,  $\Delta S$  использовались данные [22],  $x_T^2$  — данные [22, 23],  $Q$  и  $S$  — данные [24]. В соответствии с [5] структурный параметр  $\Delta$  определялся по формуле

$$\Delta = \rho^{-1/2}, \quad (22)$$

где  $\rho$  — плотность дислокаций.

Для отожженного железа  $\rho \sim 10^{10} \text{ м}^{-2}$ .

Результаты численных расчетов по формуле (21) приведены на рис. 3. На рис. 4 приведены результаты расчета размеров зерен  $\gamma$ -фазы при условии, что их рост не ограничен столкновениями с другими зернами.

Таким образом, в работе показано, что элементарным процессом перестройки решетки при ФП является коллективный переход группы ионов (кластера) из одной фазы в другую.

На основе микроскопического рассмотрения предложена методика определения параметров кластера через параметры материала. Введено новое важное понятие, характеризующее ФП, — скорость перестройки решетки.

Исходя из кластерной модели перестройки решетки получены выражения для энергии активации роста новой фазы. Полученные результаты были использованы для проведения численных расчетов кинетики  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения в железе при быстром нагреве, которые дали удовлетворительное согласие с экспериментом.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Бовенко за полезную дискуссию по результатам работы.

### Список литературы

- [1] *Кристиан Д.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. I. М.: Мир, 1978. 806 с.
- [2] *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 383 с.
- [3] *Любов Б. Я.* Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Metallургия, 1969. 263 с.
- [4] *Дьяченко С. С.* Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Metallургия, 1982. 127 с.
- [5] *Гриднев В. Н., Мешков Ю. Я., Ошкадеров С. П., Трефилов В. И.* Физические основы электротермического упрочнения стали. Киев: Наукова Думка, 1973. 334 с.
- [6] *Рыкалин Н. Н., Манохин А. И., Шоршоров М. Х.* и др. // ДАН СССР. 1979. Т. 244. № 6. С. 1423—1426.
- [7] *Углов А. А., Жуков А. А., Кокора А. Н.* и др. // Физика и химия обраб. материалов. 1972. № 2. С. 3—8.
- [8] *Миркин Л. И.* Физические основы обработки материалов лучами лазера. М., 1975. 380 с.
- [9] *Кагеев С. А.* Кинетика в приложении к металлосведению. М.: Оборонгиз, 1956. 210 с.
- [10] *Баландина Г. Ю., Бертяев Б. И., Загестовская И. Н.* и др. // Квантовая электрон. 1986. Т. 13. № 11. С. 2315—2319.
- [11] *Гуляев А. П.* // Металловедение и тер. обраб. металлов. 1989. № 8. С. 21—24.
- [12] *Брик В. Б., Ларионов Л. Н.* // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 3. С. 26—29.
- [13] *Кидин И. Н., Штремель М. А., Лизунов В. И.* // Физика металлов и металлосведение. 1965. Т. 19. № 2. С. 241—250.
- [14] *Новожиллов В. В.* // Прикл. математика и механика. 1969. Т. 33. № 2. С. 212—222.
- [15] *Кацнельсон А. А., Олемской А. И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М., 1987. 336 с.
- [16] *Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. Х.* Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Metallургия, 1978. 208 с.
- [17] *Бовенко В. Н.* // ДАН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 1086—1090.
- [18] *Бовенко В. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 509—512.
- [19] *Олемской А. И., Петрунин В. А.* // Изв. вузов. Физика. 1987. № 1. С. 82—120.
- [20] *Кринский В. И., Медвединский А. Б., Панфилов А. В.* // Математика и кибернетика. 1986. № 8. 46 с.
- [21] *Журков С. Н., Петров В. А.* // ДАН СССР. 1978. Т. 239. № 6. С. 1316—1319.
- [22] *Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. Ч. I. Физические свойства. М.: Metallургия, 1975. 598 с.*
- [23] *Белоусов О. К.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 3. С. 158—161.
- [24] *Криштал М. А.* Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Metallургия, 1978. 398 с.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Куйбышевский филиал

Поступило в Редакцию  
21 января 1991 г.