

01,11

Калориметрия эвтектоидного превращения в системе Fe—C

© Л.В. Спивак¹, Н.Е. Щепина²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,
Пермь, Россия

E-mail: lspivak2@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 24 мая 2024 г.

Принята к публикации 25 мая 2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы закономерности проявления эндотермических и экзотермических эффектов при превращениях перлит ↔ аустенит. Непосредственными измерениями произведена оценка энтальпии и энтропии эвтектоидного превращения при различных скоростях нагрева и охлаждения. В частности, для скорости нагрева 5 K/min $\Delta H = 2380$ J/mol и энтропия такого перехода $\Delta S = 2.32$ J/(mol · K). Высказано предположение, что в доэвтектоидных сталях при нагреве выше точки A_{C1} (критической точки на диаграмме состояния Fe—C при нагреве) переход перлита в аустенит и переход избыточного феррита в аустенит происходит своим набором механизмов, каждый из которых реализуется при различных температурах в межкритическом (между точками A_{C1} и A_{C3}) интервале температур. Предложено объяснение независимости температуры точки A_{C1} от содержания углерода в сплавах системы Fe—C.

Ключевые слова: перлит, аустенит, феррит, фаза.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58382.17

1. Введение

На диаграммах состояния (ДС) сплавов двух и более компонентов есть несколько температурно-концентрационных точек, в которых применение правила фаз Гиббса дает степень свободы системы C ($C = k - f + 1$, где k — число компонентов, f — число находящихся в равновесии фаз, внешнее давление постоянно) равной нулю, т.е. так называемое инвариантное равновесие. В частности, такими на диаграмме состояния Fe—C являются температура полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \gamma$ и температура эвтектоидного превращения перлит ↔ аустенит (углерода 0.8 wt%). Этой температуре на ДС Fe—C отвечают точка A_{C1} при нагреве и точка A_{r1} при охлаждении.

Сам факт того, что в данной точке ДС реализуется инвариантное равновесие, служит доказательством того, что фазовое превращение следует отнести к фазовому превращению первого рода (ФП-I). Однако ДС представляет некоторую идеализированную ситуацию, которая в реальности обычно не осуществляется. Кроме того, этот термодинамический подход не позволяет рассмотреть возможные механизмы такой фазовой трансформации.

В связи с этим одной из задач настоящего исследования было изучение этого превращения с использованием иных, чем правило Гиббса и дилатометрия, оценок специфики фазовой трансформации, когда из одной фазы образуются две при охлаждении или из двух фаз образуется одна фаза при нагреве. Для этого были применены

методы дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC).

Вопрос, в частности, заключается в том, какие критерии при анализе данных DSC могут служить достаточным основанием, чтобы те или иные калориметрические эффекты при DSC рассматривать как следствие протекания ФП-I.

Еще в [1] для такого классического примера ФП-I, как кристаллизация, было показано, что общая скорость кристаллизации достигает максимума почти точно тогда, когда закристаллизованный объем достигает половины первоначального. Эта зависимость скорости превращения от времени кристаллизации проходит через максимум и имеет симметричный характер.

Если исходить из того, что тепловой эффект превращения пропорционален количеству переходящего в новую фазу вещества (см. [2,3]), то на зависимости сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии должен наблюдаться и наблюдается некий экстремум в районе температур фазового превращения. В тех частных случаях, когда эндотермический пик при нагреве можно описать функциями, близкими к Gaussian 2D, максимуму этой функции отвечает экстремум на второй производной сигнала DSC по температуре.

Когда расхождение между температурами экстремальных точек на зависимостях сигнала DSC и его второй производной выходят за допустимые погрешности эксперимента, то появляются основания считать, что такие особенности изменения сигнала DSC обусловлены реализацией фазовых переходов не одним, а двумя

или даже большим числом механизмов, либо в данном интервале температур ФП-I вообще не происходит.

С другой стороны, фазовые переходы при нагреве твердое тело → твердое тело, твердое тело → твердое тело + газ или твердое тело → жидкость с кинетической точки зрения часто рассматриваются как некий аналог химической реакции [3–5], общий вид кинетики которой для твердофазных реакций можно записать как

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(T)f(\alpha), \quad (1)$$

где $d\alpha/dt$ — скорость реакции; $f(\alpha)$ — функция кинетики реакции; $F(T)$ — функция влияния температуры T на скорость реакции.

Известно, что функцию $f(\alpha)$ можно представить различными уравнениями в зависимости от предполагаемого механизма реализации данного процесса. Для превращения твердое тело → твердое тело, которое реализуется путем возникновения и роста зародышей новой фазы, часто используется уравнение Авраами–Ерофеева [6]:

$$[-\lg(1 - \alpha)]^{1/m} = kt, \quad (2)$$

где α — доля превратившегося вещества, k — постоянная Авраами, t — время, m — характеристика ведущего механизма процесса превращения (показатель Авраами).

В то же время, Киссинджер (см. [7,8]) для описания процесса диссоциации твердое тело → твердое тело + газ использовал уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3)$$

где A — некоторая константа, n — эмпирический параметр реакции; R — газовая постоянная; Q — энергия активации.

В результате им было предложено уравнение для определения энергии активации Q в виде

$$Q = -R \frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (4)$$

где β — скорость нагрева, T — температура максимума эндотермического пика, R — газовая постоянная.

Существенно, что это уравнение не зависит от параметра порядка n в уравнении (3). По-видимому, именно с этим связано частое использование этого соотношения для определения энергии активации процессов, реализуемых по иным, чем в [7], механизмам. Кстати, и другие предложенные способы определения энергии активации процессов по данным DSC также в подавляющем большинстве случаев используют приведенное ранее соотношение для скорости химической реакции (см. [2,3,8]).

Порядок реакции n можно определить из приведенного в работах [5,7] соотношения

$$n = 1.26\sqrt{S}. \quad (5)$$

Здесь S — фактор формы кривой DSC в районе температур регистрации эндотермического процесса: отношение тангенсов касательных в точках перегиба экспериментальной зависимости теплового эффекта.

Теоретически рассчитаны формы кривых дифференциального термического анализа [3] и DSC [4,5] для различных механизмов фазовой трансформации: диффузионного, реакции на границе раздела фаз, процесса роста зародышей. Из них для первых двух механизмов с учетом фактора формы порядок реакции $n < 1$. Для процесса, контролируемого ростом зародыша, $n > 1$. В этом случае зависимость $d\alpha/dt$ проходит через максимум и представляет собой симметричную кривую ($S = 1$).

В настоящей работе предпринята попытка сопоставить эти два подхода применительно к данным DSC, полученных при изучении эвтектоидного превращения перлит ↔ аустенит.

2. Методика исследования

Содержание элементов в стали было определено химическим анализом и рентгеноспектральным методом на электронном микроскопе MIRA3 Tescan. Была использована сталь У8 следующего состава (wt%: 0.81 C; 0.28 Si; 0.31 Mn; 0.22 Ni; 0.03 S; 0.03 P; 0.17 Cr; 0.22 Cu).

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе STA „Jupiter“ 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение образцов производили со скоростью 5, 10, 20 и 40 K/min в атмосфере аргона (99.998% Ar). Скорость потока газа 25–30 ml/min. Масса образцов лежала в пределах 180–210 mg.

Обработка экспериментальных данных по DSC, в том числе и определение температур критических точек, реализованы с использованием программного обеспечения „Proteus Analyses“ и пакета „Fityk“. Для уменьшения влияния на DSC измерения трудно учитываемых факторов проводили аппроксимацию экспериментальной зависимости сигнала DSC полиномами 6–8-й степени.

Реализован вариант постановки эксперимента, в котором для каждой скорости нагрева использовались индивидуальные образцы с одинаковой термической предысторией: полный отжиг при 860°C.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан типичный характер изменения сигнала DSC при нагреве и охлаждении эвтектоидной стали. Эндотермический эффект при нагреве и экзотермический эффект при охлаждении хорошо аппроксимируется зависимостями, близкими к Gaussian, например, SplitGaussian. Фиксируется гистерезис между температурой начала превращения при нагреве и началом превращения при охлаждении. В использованном диапазоне

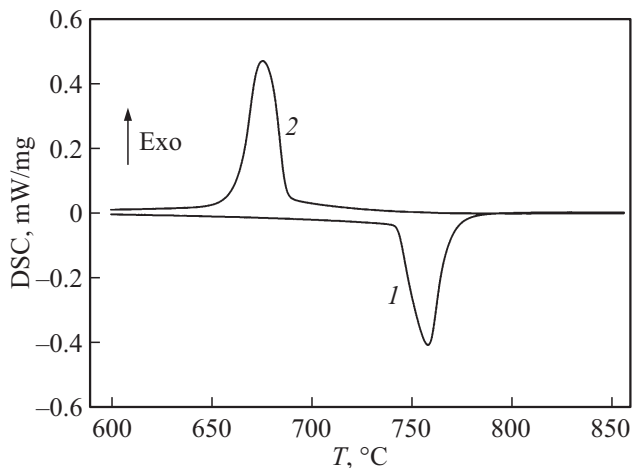


Рис. 1. Изменение сигнала DSC при нагреве (кривая 1) и охлаждении (2) стали У8.

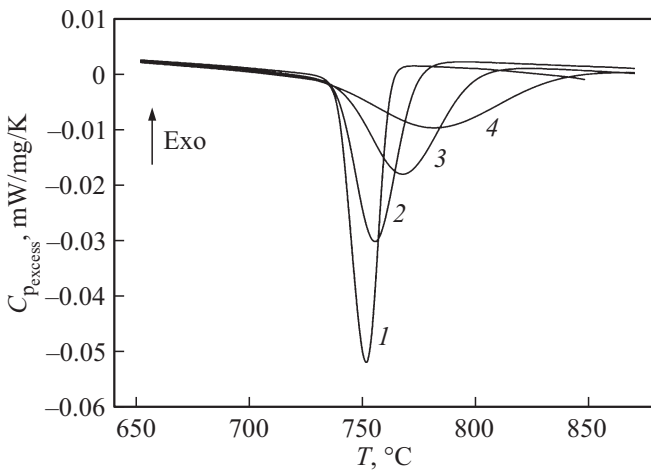


Рис. 2. Влияние скорости нагрева на вид и расположение эндотермических пиков при нагреве стали У8: кривая 1 — 5 K/min; 2 — 10 K/min; 3 — 20 K/min; 4 — 40 K/min. По оси ординат отложена величина сигнала DSC, нормированная на скорость нагрева и массу образца.

скоростей термоциклирования такой гистерезис не превышал 45–50°.

На рис. 2 показано влияние скорости нагрева на характер изменения сигнала DSC. По оси ординат на рис. 2 отложена так называемая приведенная теплоемкость $C_{p_{excess}}$, представляющая собой нормированные на скорость нагрева (β) и массу (m_s) образцов данные анализа DSC (см. [9]):

$$C_{p_{excess}} = \frac{\dot{Q}_S - \dot{Q}_{Bl}}{m_s \beta} \text{ J/(gK)}. \quad (6)$$

Здесь \dot{Q}_S и \dot{Q}_{Bl} — тепловые потоки при нагреве тигля с образцом эталоном соответственно.

С достаточной степенью точности в данной постановке эксперимента можно утверждать (см. рис. 2), что

температура начала превращения при нагреве практически не зависит от скорости нагрева и равна $740 \pm 1^\circ\text{C}$. Эта особенность соответствует существующим представлениям о влиянии скорости нагрева на температуру начала (A_{C1}) превращения перлита в аустенит (см. [10]).

Однако с увеличением скорости нагрева в сторону больших температур смещаются как максимум скорости перехода перлита в аустенит, так и температура завершения этого процесса. Они соответственно равны для температуры максимума эндотермического эффекта (числитель) и температуры максимума второй производной сигнала DSC (знаменатель) в этом интервале температур: для скорости нагрева 5, 10, 20 и 40 K/min — 752.5/752.9, 756.1/756.1, 767.1/767.1 и 780.2/780.9°C соответственно. Средняя разность температур между экстремальными точками — 0.3°. Столь малое расхождение в температурах экстремальных точек позволяет (см. [4,5]) рассматривать этот факт как одно из подтверждений того, что это превращение реализуется по одному механизму и относится к ФП-I.

Температурный интервал превращения для скорости нагрева 5, 10, 20 и 40 K/min равен 22, 34, 57 и 90°C соответственно, а тепловой эффект превращения — 42.1, 39.8, 37.1 и 35.0 J/g соответственно.

С увеличением скорости охлаждения (см. рис. 3) температура начала превращения несколько снижается. В область более низких температур заметно смещается температура максимальной скорости экзотермического эффекта и увеличивается температурный интервал образования перлита (см. рис. 3). Они соответственно равны: для скорости охлаждения 5, 10, и 20 K/min — 685.5/685.2, 17°C; 676.0/676.1, 27°C; 662.1/662.1, 40°C соответственно; для скорости охлаждения 40 K/min — 693.5/693.4, 108°C. В среднем отклонение между экстремальными точками — 0.3°.

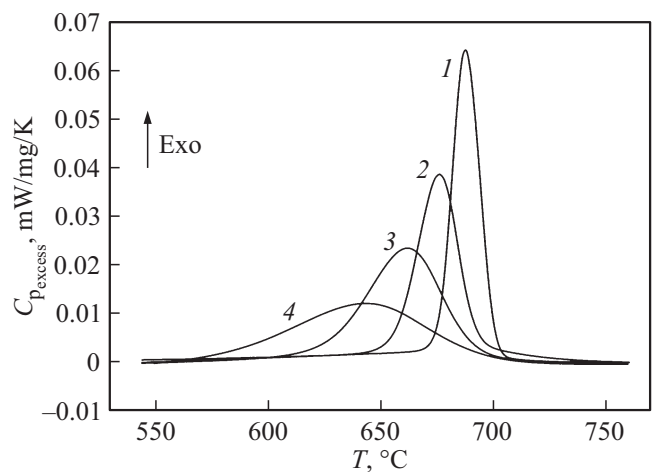


Рис. 3. Влияние скорости охлаждения на вид и расположение экзотермических пиков при охлаждении стали У8: кривая 1 — 5 K/min; 2 — 10 K/min; 3 — 20 K/min; 4 — 40 K/min. По оси ординат отложена величина сигнала DSC, нормированная на скорость нагрева и массу образца.

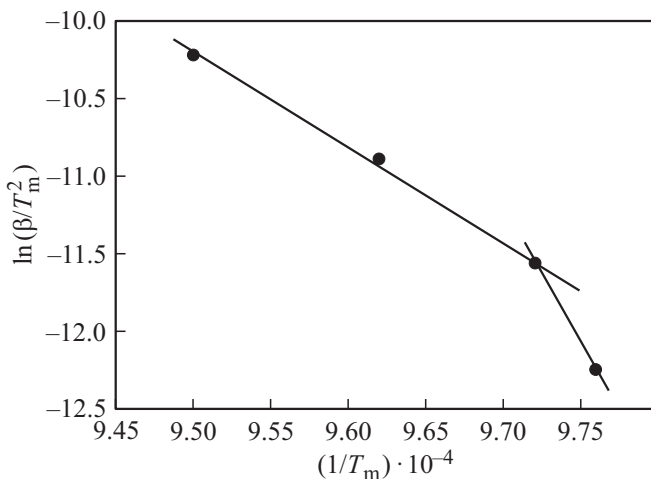


Рис. 4. Зависимость величины $\ln(\beta/T_m^2)$ в формуле Киссинджера от обратной температуры эндотермического максимума $(1/T_m)$.

Тепловой эффект превращения при охлаждении для 5, 10, 20 и 40 К/мин — 55.0 J/g, 52.0 J/g, 52.0 J/g и 51.0 J/g соответственно.

Смещение максимума скорости перехода перлита в аустенит позволяет, в частности, методом Киссинджера [7], провести оценку энергии активации Q этого процесса по формуле (4).

На рис. 4 представлена зависимость $\ln(\frac{\beta}{T_m^2})$ от $1/T_m$.

Тангенс угла наклона прямых в этих координатах позволяет оценить энергию активации данного процесса. Для малых скоростей нагрева $Q_1 = 1300 \pm 300$ kJ/g, а для более высоких скоростей нагрева $Q_2 = 500 \pm 100$ kJ/g.

Если вернуться к определению параметров порядка и рассматривая перлитное превращение как кинетику химической реакции, то в нашем случае для скоростей нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин среднее значение $n = 1.20 \pm 0.03$. Отсюда, согласно [3], следует, что при нагреве процесс перехода перлита в аустенит контролируется зарождением и ростом кристаллов аустенита.

Как показывают полученные данные, тепловой эффект превращения зависит от скорости нагрева или охлаждения. Это затрудняет оценку энтальпии и энтропии превращения перлит ↔ аустенит. Поэтому, по-видимому, надо ориентироваться на результаты, полученные при скорости термоциклирования 5 К/мин, как наиболее близкие к равновесному состоянию системы. Рассчитанный нами по составу стали У8 молярный вес оказался равным 56.57 g/mol. Отсюда энтальпия перехода перлит → аустенит $\Delta H = 2380$ J/mol и энтропия такого перехода $\Delta S = 2.32$ J/(mol · К). При охлаждении эти величины соответственно равны $\Delta H = 3110$ J/mol и $\Delta S = 3.25$ J/(mol · К).

Поскольку энтропия формально характеризует степень упорядоченности системы, то в данных условиях эксперимента аустенит обладает большей степенью структурной организации, чем перлит.

Интересно сравнить эти данные с аналогичными, полученными при полиморфном превращении $\alpha \leftrightarrow \gamma$ железа (см. [11]). Среднее значение энтальпии этого фазового превращения $\Delta H = 280 \pm 25$ J/mol и энтропии $\Delta S = 0.24 \pm 0.02$ J/(mol · К). Энергия активации $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения оказалась равной 2300 ± 150 kJ/mol. Таким образом, для данного перехода характерен его бездиффузионный характер (массивное превращение) и относительная близость (малое значение энтальпии) уровня свободной энергии в α - и γ -состояниях при температуре фазового перехода.

Необходимо обратить внимание на некоторые установленные в работе закономерности. Первая из них заключается в том, что тепловой эффект при нагреве, эндотермический, всегда несколько ниже, чем тепловой эффект, экзотермический, при охлаждении. Причина этого, по-видимому, связана с тем, что термодинамический стимул превращения и диффузионная подвижность атомов при нагреве равно направлены и увеличиваются, тогда как при охлаждении термодинамический стимул превращения растет, а диффузионная подвижность атомов уменьшается. Аналогичная ситуация наблюдается и при полиморфном превращении чистого железа [11].

Применительно к нашему объекту исследования при нагреве и при охлаждении кроме того реализуются различные механизмы фазовой трансформации. На рис. 4 энергия активации перехода перлита в аустенит представлена как процесс, реализуемый двумя механизмами со своими значениями энергии активации. При относительно малых скоростях нагрева (малый термодинамический стимул превращения) реализуются механизмы с высокими энергиями активации при фазовой трансформации. Последние свойственно бездиффузионным механизмам превращения. В частности, в [12] возникновение зародышей аустенита рассматривается как бездиффузионный, сдвиговый, механизм. Значение энергии активации, меньшее 800 kJ/mol, указывает на преимущественный вклад диффузионных механизмов в переход перлита в аустенит (рост возникших зародышей аустенита).

Таким образом, превращение перлит ↔ аустенит имеет те же внешние проявления, что и полиморфное превращение $\alpha \leftrightarrow \gamma$ в железе. И то, и другое превращения являются ФП-I, но реализуются по разным механизмам в рамках основной диаграммы состояния железо–углерод.

При описании структурных особенностей превращения при нагреве доэвтектоидных сталей его обычно интерпретируют как рост зерен аустенита в феррит (см. [12–14]). Но с точки зрения термодинамики это есть переход феррита (менее термодинамически равновесное состояние) в аустенит (более термодинамически равновесное состояние). По-видимому, при аустенизации доэвтектоидных сталей возможно разделение этапов образования аустенита из перлита и образования аустенита из избыточного феррита (см., например, [15]).

Оказалось, что конкретные значения тепловых эффектов и температуры их регистрации при эвтектоидном

превращении зависят от термической предыстории материала. Это можно рассматривать как еще один пример явления, объединенного термином „структурно-фазовая наследственность“ (см. [16]), со своей спецификой и особенностями своей реализации.

По-видимому, закономерности, установленные при превращении перлит \leftrightarrow аустенит, в определенной степени могут реализоваться при эвтектоидных превращениях в сплавах и с иными, чем Fe–C, диаграммами состояния.

4. Заключение

Впервые непосредственными измерениями оценены значения энтальпии и энтропии прямого и обратного превращения перлит \leftrightarrow аустенит при различных скоростях нагрева и охлаждения.

Результаты определения энергии активации перехода перлит \leftrightarrow аустенит указывают на два этапа перехода: бездиффузионный и диффузионный.

Поскольку переход перлит \leftrightarrow аустенит является ФП-I, высказано предположение, что должны реализоваться два этапа образования аустенита при нагреве доэвтектоидных сталей выше точки A_{C1} . Первый из них связан с переходом перлита в аустенит. Второй — с переходом в аустенит избыточного феррита.

Расширено представление „структурно-фазовая наследственность“ в рамках связи калориметрических эффектов при термоциклировании сплавов с их термической предысторией.

Полученные в работе экспериментальные результаты могут служить обоснованием того факта, что точка (линия) A_{C1} на диаграмме состояния Fe–C не зависит от содержания углерода в сплаве Fe–C. Необходимое условие — наличие в сплаве перлита. Переход перлита в аустенит имеет черты сдвигового фазового превращения, поэтому скорость нагрева, как хорошо известно и подтверждено в этой работе, слабо влияет на температуру точки A_{C1} на диаграмме состояния Fe–C.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.К. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 3, 355 (1937).
- [2] У. Уэндландт. Термические методы анализа. Мир, М. (1978). 526 с. [W.W. Wendlandt. Thermal Methods of Analysis. 2nd ed. John Wiley & Sons (1974). 505 p.].
- [3] J. Šesták. Thermophysical Properties of Solids. Measurements. Their Theoretical Thermal Analysis. Academia Prague (1984). 456 p.
- [4] A.K. Galwey, M.E. Brown. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. V. **1**: Principles and Practice / Ed. M.E. Brown. Elsevier Science B.V. (1998). 147 p.
- [5] Introduction to thermal analysis / Ed. M.E. Brown. Kluwer Academic Publishers. N.Y., Boston, Dordrecht, London, Moscow (2001). 264 p.
- [6] М. Аврами. ЖХФ **7**, 12, 1103 (1939). [M. Avrami. J. Chem. Phys. **7**, 12, 1103 (1939). <https://doi.org/10.1063/1.1750380>].
- [7] H.E. Kissinger. Anal. Chem. **29**, 11, 1702 (1957). <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- [8] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. Thermochim. Acta **520**, 1–2, 1 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [9] S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger. Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany (2014). 280 p.
- [10] С.В. Грачев. Физическое металловедение: учебник для вузов / Под ред. С.В. Грачева, В.Р. Бараза, А.А. Богатова, В.П. Швейкина. Изд-во Уральского гос. тех. ун-та, УПИ, Екатеринбург (2001). 534 с.
- [11] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. ЖТФ **90**, 7, 1145 (2020). [L.V. Spivak, N.E. Shcherpina. Tech. Phys. **65**, 7, 1100 (2020)].
- [12] С.С. Дьяченко. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. Металлургия, М. (1982). 128 с.
- [13] В.И. Зельдович. МиТОМ, **9**, 40 (2008). [V.I. Zel'dovich. Metal Sci. Heat Treatment **50**, 9–10, 442 (2008)].
- [14] Д.О. Панов, А.И. Смирнов. ФММ **118**, 11, 1138 (2017). [D.O. Panov, A.I. Smirnov. Phys. Metals. Metallogr. **118**, 11, 1073 (2017)].
- [15] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. Металлы **1**, 1 (2024).
- [16] С.С. Дьяченко. МиТОМ, **4**, 14 (2000).

Редактор Е.В. Толстякова