

О.Г.Сидоренко, А.И.Бабаченко, И.П.Федорова, А.П.Сухой, Ж.З.Чехута

### ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА НАЧАЛЬНОМ И КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ ЭТАПАХ ПРОЦЕССА

Целью работы является уточнение ключевых моментов развития фазового превращения в трехмерном образце при росте множества центров превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную. Показано, что на начальном этапе полиморфного превращения достижение квазистационарной стадии обеспечивается сохранением фронта постоянной критической температуры превращения при возрастании в квадратичной прогрессии площади фронта превращения. В пределах квазистационарной стадии фазовое превращение сопровождается сначала повышением среднemasсовой температуры образца, а затем ее понижением. При этом объемная скорость фазового превращения остается постоянной.

**полиморфное превращение, фронт фазового превращения, критическая температура превращения, квазистационарная стадия**

**Состояние вопроса.** В [1] рассмотрен вариант развития при охлаждении полиморфного фазового превращения в одномерном (стержнеобразном) образце, у которого в исходный момент времени всю площадь одной из торцевых поверхностей занимает зародыш низкотемпературной фазы с температурой, равной критической температуре  $T_0$  данного фазового превращения. По остальной длине стержня, состоящей из высокотемпературной фазы, по мере удаления от зародыша температура линейно убывает вплоть до температуры  $T_1$  на противоположной торцевой поверхности. При этом было условлено, что равная  $T_1$  температура этой поверхности сохраняется постоянной в течение всего времени превращения твердой высокотемпературной фазы в твердую низкотемпературную, и что отвод теплоты от образца выполняется только через торцевую поверхность с температурой  $T_1$ . В дополнение к этому в настоящей работе было условлено, что выбираемые значения  $T_1$  находятся в тех пределах, при которых количества выделяющейся теплоты превращения достаточно для полного обеспечения одновременно и отвода теплоты за пределы образца, и отогрева матрицы, необходимого в связи с продвижением фронта превращения.

**Постановка и цель задачи.** Повторное рассмотрение представленно в [1] варианта вызвано необходимостью уточнения некоторых ключевых моментов развития фазового превращения не в одномерном, а трехмерном образце, и при росте не единственного, а множества центров превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную.

**Изложение основных результатов исследования.** Распределение температуры по длине стержнеподобного образца в исходный момент времени на представленной на рис.1 схеме отражает линия  $T_0T_1$ . При начавшемся фазовом превращении и продвижении при этом в сторону пере-

охлажденной высокотемпературной фазы температура фронта превращения, в который превратилась активизировавшаяся межфазная граница между низкотемпературным зародышем и высокотемпературной фазой, остается постоянной и равной  $T_0$ . Последний вывод следует в силу одного из положений термодинамики необратимых процессов, называемого принципом максимальной скорости производства энтропии (принцип Циглера) [2]. В соответствии с этим принципом «подверженная действию заданных термодинамических сил система к своему конечному состоянию стремится кратчайшим возможным способом (с максимальным производством энтропии при приближении изолированной системы к состоянию с максимальной энтропией)». В применении к фазовым превращениям принцип Циглера указывает на то, что в заданных условиях термического действия фазовое превращение должно развиваться таким образом, чтобы при этом была обеспечена максимально возможная для конкретных условий скорость высвобождения (при охлаждении) или поглощения (при нагреве) теплоты. Очевидно, до тех пор, пока контролирующее свойство не приобретают сторонние факторы, достижение максимальной скорости высвобождения теплоты при охлаждении в соответствии с законом теплопроводности Фурье может быть достигнуто только при максимально высокой температуре фронта превращения, то есть при ее равенстве  $T_0$ .

В силу постоянства температуры фронт превращения является барьером, который препятствует поступлению теплоты из уже сформировавшейся низкотемпературной фазой в находящуюся перед фронтом превращения высокотемпературную фазу. Поэтому температура и самого центра превращения в течение его роста остается постоянной и равной  $T_0$ . Так что при достижении фронтом превращения, продвигающегося в сторону переохлажденной высокотемпературной фазы, положения, например,  $l_1$  (рис.1), распределение температуры в пределах участка образца со сформировавшееся низкотемпературной фазой будет отражать линия  $T_0l_1$ , а еще не испытавшей превращения высокотемпературной фазой – линия  $l_1T_1$ .



Рис.1. Изменение температуры по длине одномерного образца по мере продвижения фронта фазового превращения в сторону переохлажденной высокотемпературной фазы.

В целом сложившееся при достижении фронтом превращения положения  $l_1$  распределение температуры по длине всего образца будет характеризовать ломаная  $T_0l_1T_1$ . Все точки этой ломаной на рис.1 лежат выше линии  $T_0T_1$ . При этом направления изменения температуры,

происходящие при продвижении фронта превращения из положения  $l_1$  до положения  $T_0$ , в отдельных точках одномерного образца, на рис.1 показаны стрелками. Так что отмеченное здесь свидетельствует о том, что при развитии фазового превращения в одномерном образце, и последовательном продвижении при этом фронта превращения в сторону переохлажденной высокотемпературной фазы, среднемаховая температура образца повышается. То есть даже при том, что при постоянной скорости отвода теплоты линейная скорость роста центра также постоянна, в числе показателей, определяющих характер фазового превращения в одномерном образце, имеется такой, параметры которого изменяются по мере развития процесса. Поэтому фазовое превращение, развивающееся даже в одномерном образце при установившихся скорости отвода теплоты и скорости роста центра превращения следует классифицировать как квазистационарный процесс. Очевидно, это тем более должно относиться к фазовым превращениям, развивающимся в трехмерном образце, при которых помимо среднемаховой температуры образца имеются и другие показатели, с переменными по мере развития превращения параметрами.

В отличие от одномерного образца при фазовом превращении в трехмерном образце этапу квазистационарной стадии развития предшествует начальный этап, в течение которого развивающиеся зародыши в силу крайне незначительных их размеров еще не в состоянии обеспечить то количество теплоты, которое необходимо к отводу за пределы образца. Поэтому на начальном этапе превращения диктуемое градиентом температуры к отводу за пределы образца количество теплоты обеспечивается путем привлечения к отводу помимо теплоты превращения еще и физической теплоты. Это приводит к понижению среднемаховой температуры образца, которое, казалось бы, должно продолжаться вплоть до полного выравнивания температуры по сечению всей термодинамической системы, состоящей из образца и окружающей его среды.

Однако достигаемая в реальных условиях в большинстве случаев квазистационарная стадия развития превращения свидетельствует о том, что возможность приостановки, казалось бы, непрерывного в условиях дефицита теплоты превращения, процесса понижения температуры, существует. Как показано в [1,3], такая возможность реализуется, когда фазовое превращение развивается на основе зародышей низкотемпературной фазы, поступающих из температурной области стабильного существования высокотемпературной фазы. Так, до тех пор, пока охлаждение образца происходит в пределах высокотемпературной области, температуры и высокотемпературной фазы, и существующих в термодинамическом равновесии с ней зародышей низкотемпературной фазы, понижаются синхронно вплоть до достижения зародышем критической температуры  $T_0$ . Но отвод теплоты от трехмерного образца выполняться только через его поверхность. Поэтому температура по сечению охлаждаемого образца всегда распределена неравномерно, повышаясь от его поверхности к цен-

тру. Благодаря этому при достижении находящимся в объеме образца зародышем температуры  $T_0$ , температура прилегающей к нему матрицы из высокотемпературной фазы уже оказывается более низкой, чем  $T_0$ . Сформировавшийся за счет этого у границы раздела зародыша с переохлажденной высокотемпературной фазой градиент температуры, становится термодинамической силой, под влиянием которой при достижении температуры  $T_0$  эта граница активизируется, превращаясь во фронт фазового превращения.

Как выше уже было показано, после приобретения температуры  $T_0$  фронт превращения благодаря начавшемуся выделению теплоты превращения приобретает способность удерживать эту температуру даже при продолжающемся непрерывном понижении среднemasсовой температуры образца. При этом при постоянной температуре фронта превращения, но понижающейся температуре прилегающей к нему матрицы из высокотемпературной фазы, градиент температуры у фронта фазового превращения возрастает, благодаря чему возрастает и скорость роста центра превращения. То есть на данном этапе превращения повышение скорости охлаждения является фактором, стимулирующим скорость роста центра превращения. Но очевидно, способность фронта превращения к удержанию температуры  $T_0$  может сохраняться лишь до тех пор, пока градиент температуры у фронта превращения не превысит определенный предел, после которого в силу постоянства удельного количества теплоты превращения количество отводимой от фронта превращения теплоты станет превышать выделяющееся ее количество.

При начавшемся в объеме образца росте зародышей в фазовое превращение последовательно вовлекаются только те слои высокотемпературной фазы, которые непосредственно прилегают к поверхностям зародышей. Поэтому на начальных этапах развития центров количество поступающей от них теплоты превращения может в  $10^{10}$  и более раз быть меньшим общего количества теплоты, привлекаемого к отводу от образца в соответствии со сложившимся на этот момент градиентом температуры. Но по мере увеличения линейных размеров центров площадь окружающей их поверхности возрастает в квадратичной прогрессии. Пропорционально этой прогрессии возрастает и количество выделяющейся теплоты превращения. Благодаря этому, а также тому, что фронт превращения удерживает температуру  $T_0$ , на определенном этапе фазового превращения скорость выделения теплоты превращения сравнивается со скоростью отвода теплоты от образца, и фазовое превращение переходит в квазистационарную стадию.

Переходя к исследованию кинетических особенностей фазового превращения на этапе квазистационарной стадии его развития в трехмерном образце необходимо отметить, что помимо выявленного для одномерного образца повышения среднemasсовой температуры, справедливым для трехмерного образца является и вывод том, что соблюдение равенства

скорости выделения теплоты превращения в образце и скорости отвода теплоты от него, обеспечивается за счет изменений скорости роста центров превращения. Только на этот раз в отличие от одномерного образца во внимание необходимо принимать скорость роста центров уже не линейную, а объемную. Последнее связано с тем, что развитие обособленных центров превращения в объеме трехмерного образца происходит при увеличении их собственных объемов, и соответственным увеличением площади фронта превращения, окружающего каждый из центров. А так как именно фронт превращения является источником теплоты превращения, то в случае постоянной линейной скорости роста центров скорость выделения теплоты превращения станет возрастать не в линейной, а в квадратичной прогрессии. Поэтому сохранение в трехмерном образце постоянной скорости выделения теплоты превращения оказывается возможным только при постоянной объемной скорости роста центров превращения. А это может быть реализовано только при последовательном уменьшении их линейной скорости роста.

Однако в трехмерном образце квазистационарная стадия превращения при последовательном уменьшении линейной скорости роста полным расходом высокотемпературной фазы завершаться не может. Это связано с тем, что при множестве развивающихся и увеличивающихся в размерах разобщенных центров превращения (рис.2а,б) при достижении распада примерно половины объема высокотемпературной фазы центры начинают приходить в соприкосновение друг с другом, а те из них, которые находятся вблизи поверхности образца одной из своих сторон выходят на эту поверхность (рис.2,в). Последнее приводит к тому, что отвод теплоты от образца начинает выполняться не только через высокотемпературную фазу, но и через вновь образовавшуюся высокотемпературную. Более того, по мере продолжающегося увеличения доли низкотемпературной фазы и уменьшения низкотемпературной, остаточные объемы последней принимают вид изолированных включений высокотемпературной в окружающей их матрице из низкотемпературной фазы (рис.2,г).

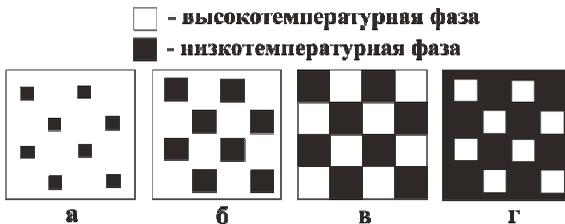


Рис.2. Стадии развития фазового превращения в объеме трехмерного образца.

Начиная с момента обособления остаточных объемов высокотемпературной фазы отвод от образца во внешнюю среду выделяющейся теплоты превращения происходит только через низкотемпературную фазу. В связи с этим в стационарной стадии развития превращения становится необхо-

димым отличать два периода. Первый из них, в течение которого происходит рост обособленных центров превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную, завершается в момент начала объединения низкотемпературной фазы в единое поле. Особенности развития превращения, характерные для первого периода оказываются уже рассмотренными в пределах настоящей работы. Второй период квазистационарной стадии развития превращения начинается после обособления остаточных объемов высокотемпературной фазы в матрице из низкотемпературной фазы.

Подобно тому, как это было выполнено для первого периода квазистационарной стадии, так и для второго периода особенности изменения среднemasовой температуры образца могут быть прослежены по закономерностям, выявляемым при исследовании фазового превращения в одномерном образце. Так, рис. 3 отражает то, что во втором периоде квазистационарной стадии движение фронта превращения происходит в сторону, противоположную торцевой поверхности образца, через которую выполняется отвод от него теплоты. При этом температура этой поверхности, как и при первом периоде квазистационарной стадии (рис. 1) осталась равной  $T_1$ . Сохранилась равной  $T_0$  и температура фронта превращения. Но в отличие от ранее рассмотренного первого периода, изменение температуры от  $T_1$  и до  $T_2$  теперь наблюдается в пределах уже сформировавшейся низкотемпературной фазы, а постоянная и равная  $T_0$  – по длине участка распространения остаточной высокотемпературной фазы.

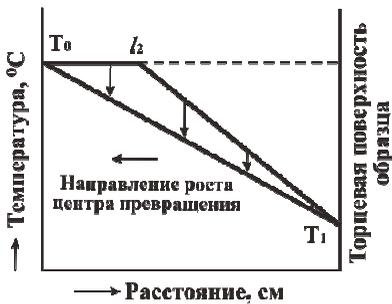


Рис.3. Изменение температуры по длине одномерного образца по мере продвижения фронта фазового превращения в сторону находящейся в равновесии высокотемпературной фазы.

Продолжение развития фазового превращения с кинетическими особенностями, характерными для второго периода квазистационарной стадии, начинается в момент, когда положение фронта превращения определяется точкой  $l_2$  (рис.3). В этот момент распределение температуры в пределах распространения уже сформировавшейся низкотемпературной фазы отражает линия  $T_1l_2$ , а распространения высокотемпературной фазы –  $l_2T_0$ . В целом распределение температуры по длине одномерного образца отражает ломаная  $T_1l_2T_0$ .

Второй период квазистационарной стадии завершается при достижении фронтом превращения положения, характеризуемого точкой  $T_0$ . Рас-

пределение температуры по длине одномерного образца в этот момент отражает линия  $T_1T_0$ . Все точки этой линии лежат ниже ломаной  $T_{12}T_0$ , что свидетельствует о том, что движение фронта превращения от точки  $I_2$  до точки  $T_0$  сопровождалось понижением температуры матрицы из низкотемпературной фазы. Произошедшие при этом изменения температуры в отдельных точках одномерного образца на рис.3 показаны стрелками. В целом выявленные изменения температуры по длине одномерного образца свидетельствуют о том, что развитие полиморфного превращения в течение второго периода квазистационарной стадии сопровождается понижением среднемассовой температуры как одномерного, так и трехмерного образца.

В течение первого и второго периодов квазистационарной стадии, основным условием, соблюдение которого обеспечивает превращению возможность реализации этой стадии развития, является равенство скоростей выделения в образце теплоты превращения и отвода теплоты от образца во внешнюю среду. Соблюдение этого условия обеспечивается постоянством объемной скорости превращения. Однако в условиях сокращающейся при уменьшении размеров остаточных объемов высокотемпературной фазы площади фронта фазового превращения, соблюдение постоянства объемной скорости фазового превращения, может быть обеспечено только при прогрессирующем уменьшении размеров остаточных объемов высокотемпературной фазы. То есть второму периоду квазистационарной стадии полиморфного превращения характерно развитие с возрастающей линейной скоростью продвижения фронта превращения в сторону высокотемпературной фазы.

Конечным результатом названного выше повышения линейной скорости превращения в течение второго периода квазистационарной стадии могло бы быть полное завершение фазового превращения при возросшей до бесконечности линейной скорости продвижения фронта превращения. Однако в действительности термограммы свидетельствуют о том, что завершение фазового превращения происходит при плавном нарастании скорости понижения среднемассовой температуры образца вплоть до скорости охлаждения, характерной для образца с отсутствующим в нем фазовым превращением. Можно предположить, что существует некоторый фактор, ограничивающий возрастание скорости охлаждения на завершающем этапе фазового превращения.

В целом можно отметить, что при квазистационарной стадии фазовое превращение развивается сначала с замедлением линейной скорости продвижения фронта превращения вплоть до достижения определенного ее минимума, после чего линейная скорость повышается. С другой стороны фазовое превращение в пределах этой стадии сопровождается сначала повышением среднемассовой температуры образца, достижением ее максимума, а затем понижением температуры.

**Выводы.** В результате выполненных исследований установлено, что достижение квазистационарной стадии на начальном этапе полиморфного превращения обеспечивает его развитие с сохранением фронтом превращения температуры постоянной и равной критической температуре  $T_0$  данного фазового превращения при возрастании в квадратичной прогрессии площади фронта превращения. В пределах квазистационарной стадии фазовое превращение до достижения полураспада высокотемпературной фазы сопровождается сначала повышением среднемассовой температуры образца, а затем ее понижением при сохранении фронтом превращения температуры постоянной и равной  $T_0$ , и постоянной объемной скорости фазового превращения.

1. *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*. Сб. науч. тр. ИЧМ. – Вып. 17. – 2008. – С.205–212.
2. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. – М.: Мир, 1966. – 135 с.
3. *О существовании зародышей низкотемпературной фазы в температурной области устойчивого состояния высокотемпературной фазы.* / О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, А.П.Сухой, В.Е.Ольшанецкий // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2011, №2. – С.25–28.

*Статья рекомендована к печати  
канд.техн.наук В.С.Лучкиным*

**О.Г.Сидоренко, О.І.Бабаченко, І.П.Федорова, А.П.Сухий, Ж.З.Чехута**

**Особенности развития полиморфных перетворень на начальковому і квазістаціонарному етапах процесу.**

Метою роботи є уточнення ключових моментів розвитку фазового перетворення в тривимірному зразку при зростанні кількості центрів перетворення високотемпературної фазы в низькотемпературну. Показано, що на початковому етапі поліморфного перетворення досягнення квазістаціонарної стадії забезпечується збереженням фронту постійної критичної температури перетворення при зростанні в квадратичній прогресії площі фронту перетворення. У межах квазістаціонарної стадії фазове перетворення супроводжується спочатку підвищенням середньомасової температури зразка, а потім її зниженням. При цьому об'ємна швидкість фазового перетворення залишається постійною.