

УДК 669.1.017.3:669.017.113

**О.Г.Сидоренко, А.И.Бабаченко, И.П.Федорова, А.П.Сухой,
В.Е.Ольшанецкий***

*Институт черной металлургии НАН Украины им.З.И.Некрасова
Запорожский национальный технический университет

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО И ЭВТЕКТОИДНОГО ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОТ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ

Целью работы является выявление новых подходов к решению задачи о зависимости кинетики эвтектического и эвтектоидного превращений в стали от скорости охлаждения с позиций влияния высокотемпературной фазы на развитие зародышей низкотемпературной фазы. Показано, что поступательное развитие эвтектического и эвтектоидного превращений, вплоть до полного расходования высокотемпературной фазы возможно до тех пор, пока они сохраняют способность к достижению стационарной стадии развития. Установлено, что в зависимости от скорости охлаждения в кинетике фазовых превращений необходимо различать два этапа, каждому из которых соответствует собственный механизм, обеспечивающий превращению достижение стационарной стадии развития.

Ключевые слова: сталь, фазовое превращение, скорость охлаждения, стадия развития превращения, высокотемпературная и низкотемпературная фазы

Современное состояние вопроса. Ранее [1] теоретически была показана возможность массового поступления зародышей низкотемпературной фазы в низкотемпературную область из области стабильного существования высокотемпературной фазы. Этим была подтверждена обоснованность предположения [2] о том, что при непрерывном охлаждении центры фазового превращения развиваются на основе только тех зародышей низкотемпературной фазы, которые поступают из высокотемпературной области. Экспериментальным подтверждением последнего является оставшаяся невыясненной до настоящего времени природа явлений, обуславливающих характерное строение кривых начала полиморфных фазовых превращений, содержащихся в термокинетических диаграммах [3]. Реальные кривые этого типа свидетельствуют о том, что возрастание скорости охлаждения способствует повышению скорости фазового превращения, а не ее понижению, как это следовало бы ожидать в случае, если бы основу центров превращения составляли зародыши низкотемпературных фаз, образующиеся при температурах переохлаждения.

Постановка задачи исследования. Вывод о температурной области стабильного существования высокотемпературной фазы, как источнике поступающих к развитию фазового превращения зародышей

низкотемпературной фазы, позволил с новых позиций обратиться к решению задачи о зависимости кинетики развивающихся при охлаждении эвтектического и эвтектоидного превращений от скорости охлаждения.

Изложение результатов исследования. Понижение температуры помещенного в низкотемпературную среду (далее – среда) некоторого материального тела (далее - образец) с массой, на два-три порядка меньшей, чем масса среды, вплоть до достижения образцом критической температуры фазового превращения T_0 происходит за счет отвода от него только физической теплоты, которая выделяется при понижении частоты колебательного движения атомов. При этом в температурной области стабильного существования высокотемпературной фазы понижение температуры и ее, и существующих в ней же зародышей низкотемпературных фаз, происходит синхронно. А так как отвод теплоты от образца выполняется через поверхность, то температура по его сечению всегда распределена неравномерно, повышаясь от поверхности образца к центру. Благодаря этому по достижении находящимся на удалении от поверхности зародышем температуры T_0 в прилегающей к нему матрице уже сформировался градиент температуры, под влиянием которого межфазная граница между ним и материнской фазой превращается во фронт начинающего развитие центра фазового превращения.

Превращение высокотемпературной фазы в низкотемпературную сопровождается выделением теплоты превращения. Если бы эта теплота оставалась в пределах того объема высокотемпературной фазы, который превратился в низкотемпературную, то температура центра превращения повысилась бы на величину теплового эффекта фазового превращения [4]. Однако это означало бы, что центры превращения могут отогреться до температур, превышающих T_0 , и начала обратного превращения низкотемпературной фазы в высокотемпературную, с соответствующим поглощением теплоты превращения, а не ее выделением. Но это уже свидетельствовало бы о том, что в условиях продолжающегося охлаждения начал развитие процесс, результат которого способствует не сдерживанию, а ускорению понижения температуры образца, что исключено в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна [5].

В настоящее время принято считать, что условием, обязательным для начала развития фазового превращения, является достижение температурой зародыша определенного переохлаждения относительно критической температуры превращения T_0 . Оценить обоснованность настоящего предположения позволяет принцип максимальной скорости производства энтропии (принцип Циглера) [6]. Этот принцип устанавливает, что «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 развивающимся при охлаждении фазовым превращениям принцип Циглера указывает на то, что в заданных условиях внешнего термического воздействия они должны развиваться так, чтобы при этом была обеспечена максимальная скорость выделения теплоты превращения. А это обеспечивается при наибольшем для данных условий значении градиента температуры у фронта превращения. При прочих параметрах развития превращения наибольшее значение градиент температуры приобретает при максимально высокой температуре фронта превращения, то есть при ее равенстве критической температуре фазового превращения T_0 .

Градиент температуры у поверхности развивающегося центра превращения определяет скорость, с которой должно происходить выделение теплоты превращения с тем, чтобы при заданной скорости охлаждения образца сохранялась стационарная стадия развития фазового превращения. Эта скорость должна быть такой, чтобы количество выделяющейся теплоты превращения было достаточным одновременно и для отогрева окружающей центр превращения матрицы до нового, связанного с увеличением линейных размеров центра распределения в ней температуры при сохранении постоянной и равной T_0 температуры центра превращения, и для отвода теплоты от образца в окружающую его среду.

При равенстве скорости поступления той доли теплоты превращения, которая подлежит отводу за пределы образца, той скорости отвода от него теплоты, которую диктуют условия внешнего по отношению к образцу термического действия, устанавливается постоянная объемная скорость роста центров превращения. Постоянство этой скорости является основным признаком достижения фазовым превращением стационарной стадии развития. При изменении скорости охлаждения образца возвращение превращения к стационарному развитию, происходит путем изменения объемной скорости роста центров превращения. При этом до тех пор, пока фазовое превращение в состоянии обеспечить теплотой превращения и отогрев матрицы, и отвод теплоты за пределы образца, температура центров превращения и окружающего их фронта превращения при всех изменениях скорости охлаждения остается постоянной и равной T_0 .

Но возможность возвращения фазового превращения к стационарному развитию за счет изменений одной лишь объемной скорости роста центров превращения не может распространяться на весь диапазон скоростей охлаждения. Это связано с тем, что повышение скорости роста центров превращении увязано с понижением температуры поверхности образца. Следствием этого понижения является то, что при остающейся равной T_0 температуре центра превращения и постоянном удельном количестве выделяющейся теплоты превращения, при превращении равных объемов высокотемпературной фазы в низкотемпературную и выделения при этом одного и того же количества

теплоты превращения, та ее доля, которая расходуется на отопление матрицы, при повышении скорости охлаждения увеличивается. Соответственно этому по мере повышения скорости охлаждения последовательно уменьшается та доля теплоты превращения, которая может быть отведена от образца в окружающую его среду. Критической при этом является скорость охлаждения, при которой вся выделяющаяся теплота превращения будет расходоваться только на отопление матрицы. С этого момента количество теплоты, которое в соответствии с условиями охлаждения должно быть отведено от образца, может быть обеспечено только за счет привлечения к отводу физической теплоты. Следствием этого является не только начавшееся понижение температуры фронта превращения, но и прерывание стационарности развития фазового превращения.

Наиболее известным эффектом, сопровождающим повышение скорости охлаждения или, как теперь уже можно уточнить, понижение температуры фронта превращения, является повышение дисперсности продуктов фазового превращения. Последнее происходит вследствие укорачивания расстояний, на которые успевают перемещаться атомы при формировании микроструктуры в условиях понизившейся их подвижности.

Повышение дисперсности сопряжено с увеличением удельной площади межфазных или межзеренных границ в структуре продуктов фазового превращения, и соответствующим увеличением количества энергии, которая расходуется на формирование этих границ. В результате этого уменьшается та часть удельного количества внутренней энергии (энтальпии), убыль которой при фазовом превращении высвобождается в форме теплоты превращения. То есть с повышением дисперсности структуры уменьшается не просто температура фронта превращения, а фактическая температура фазового превращения [7].

При повышении дисперсности структуры начавшееся понижение фактической температуры превращения должно, казалось бы, продолжаться безостановочно вплоть до полного выравнивания температуры по сечению системы, состоящей из образца и окружающей его среды. Однако Тамманом [4] было показано, что и при наиболее высоких из опробованных им исходных скоростях охлаждения скорость роста центров превращения после непродолжительного периода ее понижения всегда стабилизируется, и далее остается постоянной вплоть до полного расходования высокотемпературной фазы. Это указывает на существование механизма, который и при скоростях охлаждения, превышающих критическую, обеспечивает фазовому превращению возможность возвращения к стационарной стадии развития.

Выявлению названного выше механизма в наибольшей мере способствовал анализ приведенного в [8] продольного сечения сформировавшейся при эвтектической кристаллизации белого чугуна

колонии ледобурита, состоящей из цементитной матрицы с проросшими в ней стержнями аустенита (рис.1а). В [8] этот рисунок приведен в качестве иллюстрации наблюдающегося под влиянием повысившейся скорости охлаждения перехода структуры ледобурита от состояния с низкой дисперсностью к высокой дисперсности. Однако при этом зависимость особенностей формирования структуры ледобурита непосредственно на этапе повышения ее дисперсности от энергетической составляющей процесса фазового превращения, в [8] не обсуждались.

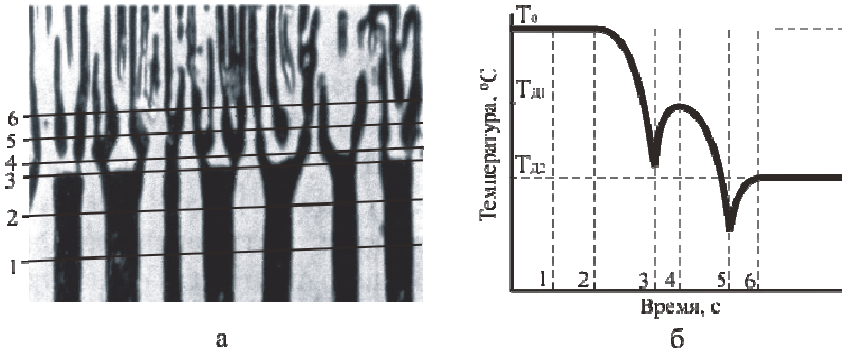


Рис.1.Влияние скорости охлаждения на формирование микроструктуры колонии ледобурита (а), и температуру фронта кристаллизации (б) на этапе перехода структуры колонии от состояния с низкой дисперсностью к высокой дисперсности.

В продольном сечении представленная на рис.1,а колония имеет вид чередующихся белых (цементит) и темных (аустенит) полос. В поле рисунка рост колонии происходил по направлению снизу вверх. Видно, что до тех пор, пока колония при росте еще не достигла момента, отмеченного на рис.1,а линией 1, соотношение в ней долей цементита и аустенита оставалось постоянным и примерно равным 52% к 48% соответственно. И настоящее, и приводимые далее соотношения долей цементита и аустенита в ледобурите представляют собой соотношения сумм поперечных сечений полос цементита и аустенита, выявленных на рис.1,а для каждого из рассмотренных моментов в развитии структуры колонии ледобурита на этапе ее перехода от состояния с низкой дисперсностью к высокой дисперсности.

Очевидно, вплоть до момента 1 фазовое превращение развивается стационарно. При этом одним из факторов, обеспечивающих стабильность процесса кристаллизации жидкого чугуна эвтектического состава, является то, что долевое содержание цементита и аустенита в ледобурите такое, что его усредненный химический состав в целом равен эвтектическому составу поступающей к кристаллизации жидкости. Благодаря этому рост колонии ледобурита происходит при

перераспределении атомов углерода и железа в пределах только фронта кристаллизации, то есть при помощи только тангенциальной диффузии. При самопроизвольном отклонении соотношения долей цементита и аустенита в ледебурите в ту или иную сторону его химический состав станет отличаться от эвтектического состава жидкости. В этом случае для роста колонии становится необходимым привлечение дополнительно к тангенциальной еще и объемной диффузии. А это приведет к тому, что при постоянстве термодинамических условий, при которых развивается кристаллизация, скорость роста колоний ледебурита, а, следовательно, и скорость выделения теплоты превращения будут замедляться. Но последнее противоречит необходимости развития процесса с максимальной для данных условий скоростью выделения теплоты превращения. Поэтому при самопроизвольном отклонении соотношения долей цементита и аустенита в ледебурите от оптимального, кристаллизация жидкости так же самопроизвольно вернется к варианту с оптимальным соотношением составляющих ледебурит фаз.

В отличие от отклонений, которые самопроизвольно возвращаются к оптимальному соотношению фаз в ледебурите при постоянстве условий внешнего термического воздействия, отклонения, наблюдаемые при изменении этих условий, являются необратимыми. Но и в этом случае все без исключения выявляемые особенности формирующейся при фазовом превращении структуры являются следствием развития превращения с максимальной для конкретных условий скоростью выделения теплоты фазового превращения. Так, расширение полос цементита и сужения аустенита, начавшееся с повышением скорости охлаждения после момента 1 (рис.1,а), однозначно свидетельствует о привлечении к процессу помимо тангенциальной еще и объемной диффузии, и понижении вследствие этого скорости роста колоний ледебурита. В силу последнего следовало бы ожидать и понижения скорости выделения теплоты превращения. Но цементит – фаза с теплотворной способностью образования, существенно превышающей эту же способность аустенита. Благодаря этому и при понижающейся в пределах интервала 1-2 скорости роста колонии ледебурита увеличение в ней доли цементита обеспечивает сохранение постоянной скорости выделения теплоты кристаллизации при температуре фронта кристаллизации, при равной T_0 (рис 1,б).

В той же мере, в какой возрастающее обеднение жидкости углеродом является фактором, под влиянием которого замедляется скорость роста колонии ледебурита при возрастании в ней доли цементита, в такой же мере этот же фактор мог бы обеспечить повышение скорости роста колонии, если бы в ней начала увеличиваться доля аустенита. Однако последний вариант возможен только после того, как скорость выделения теплоты превращения, повысившаяся при увеличении скорости роста ледебурита с увеличивающейся в нем долей аустенита, превысит понижающуюся скорость выделения теплоты превращения при

замедляющейся скорости роста колонии с увеличивающейся долей цементита. В нашем случае это достигается в момент 2, когда доля цементита повысилась до 56%, а аустенита понизилась до 44%. После этого момента начинается этап интенсивного увеличения в ледебурите доли аустенита и уменьшения цементита, к завершению которого в момент 3 доля аустенита в ледебурите достигает 64%.

Достижение столь существенного превышения доли аустенита над долей цементита предполагает существование зависимости удельного количества теплоты образования и аустенита, и цементита от температуры, при которой они образуются. Эта зависимость должна быть следствием увеличения той части убыли внутренней энергии, которая при фазовом превращении во внешнюю среду в форме теплоты не передается, так как расходуется на выполнение дополнительной работы, обусловленной разной скоростью увеличения по мере понижения температуры плотности жидкости и твердой фазы. В случае полиморфных превращений, в том числе и эвтектоидного, такая работа будет направлена на преодоление сжимающих напряжений, возникших в окружающей центр превращения матрице при понижении ее температуры. Причем и при кристаллизации, и полиморфном превращении повышение расхода энергии на выполнение такой работы по мере понижения температуры образования у цементита должно происходить в более высоком темпе, чем у аустенита.

По мере обогащения жидкости углеродом скорость роста колонии ледебурита с увеличивающейся в ней долей аустенита постепенно замедляется. Вследствие этого понижается скорость выделения теплоты превращения, понижается температура фронта кристаллизации, уменьшается градиент температуры у фронта кристаллизации и, в завершение, понижается скорость отвода от фронта теплоты.

Понижение скорости выделения теплоты превращения при увеличивающейся в ледебурите доле аустенита приводит, в конце концов, к тому, что в момент 3 эта скорость сравнивается с той скоростью выделения теплоты превращения, которую сможет обеспечить новый переход к возрастанию в ледебурите доли цементита. После этого избыток углерода в жидкости, ставший препятствием для последующего увеличения в ледебурите доли аустенита, превращается в стимул для ускоренного роста ледебурита с увеличивающейся в нем долей цементита, которая к моменту 4 достигает 63% от общего объема ледебурита.

Одной из морфологических особенностей начавшегося в момент 3 увеличения в ледебурите доли цементита является его резкое распространение по вершинам роста стержней аустенита. После этого цементит в жидкости вырастает в форме усеченных, быстро расширяющихся конусов, а аустенит, - в виде так же быстро утоншающихся оболочек вокруг этих конусов. По мере утоньшения этих оболочек возрастает значимость в их формировании сил поверхностного

натяжения. При превышении этой силой предела прочности аустенита фронт роста состоящих из него оболочек теряет сплошность, и далее аустенит снова растет в виде отдельных, округлых в сечении, стержней, которые существенно уменьшились в толщине, но увеличились в числе. Так что основным результатом заключенного между моментами 2 и 4 цикла увеличения в ледебурите доли аустенита, а затем цементита, является скачкообразное повышение дисперсности структуры колонии ледебурита.

Пусть при том повышении дисперсности ледебурита, которое произошло в момент 4, фактическая температура кристаллизации понизилась до температуры $T_{д1}$ (рис.1,б). Эта температура постоянна и такой при росте колонии ледебурита с повышенной дисперсностью она должна устанавливаться под влиянием двух факторов с противоположно направленным действием. С одной стороны, таким фактором является стремление фазового превращения к развитию при максимальном повышении температуры фронта превращения, что обеспечивает наибольшую скорость выделения теплоты превращения и наивысшую скорости роста центров превращения. С другой стороны, фактором, препятствующим неограниченному повышению температуры фронта, является уменьшившееся при повышении дисперсности ледебурита удельное количество выделяющейся теплоты превращения. Настоящее уменьшение привело к понижению предельной температуры, при которой количества выделяемой фронтом превращения теплоты еще достаточно одновременно и для отогрева поступающей к кристаллизации жидкости, и для отвода теплоты за пределы образца. Поэтому при превышении фронтом превращения температуры $T_{д1}$ к отводу за пределы образца будет привлечена физическая теплота, в результате чего температура фронта вернется к значению $T_{д1}$. Таким образом, при достижении фронтом роста колони ледебурита температуры $T_{д1}$, а также при соблюдении при этом дополнительного условия о том соотношении в ледебурите долей цементита и аустенита, при котором усредненный химический состав ледебурита равен химическому составу кристаллизующейся жидкости, и объемная скорость роста колоний ледебурита, и скорость выделения теплоты превращения должны будут не только приобрести не только максимально возможное значение, но и их постоянство.

Однако к завершению ограниченного моментами 2 и 4 цикла попеременного увеличения в ледебурите долей сначала аустенита, а затем цементита, фронт кристаллизации температуры $T_{д1}$ еще не достигает. Об этом свидетельствует начинающийся сразу же после завершения первого цикла еще один цикл попеременного увеличения в ледебурите долей аустенита и цементита. Этот, ограниченный моментами 4 и 6, цикл, как и предыдущий, также завершается скачкообразным увеличением числа стержней аустенита.

Дисперсность микроструктуры ледебурита, еще больше повысившаяся к моменту завершения второго цикла, указывает на то, что произошло новое понижение фактической температуры кристаллизации, которая стала равняться $T_{Д2}$ (рис.1,б). Но в отличие от первого, при втором цикле температура фронта кристаллизации, повышавшаяся после момента 5, в момент 6 значения $T_{Д2}$ уже достигает, а может быть даже и превышает его. Последнее более точно по состоянию микроструктуры анализируемой колонии ледебурита определить уже затруднительно. Этому стала препятствовать не только существенно повысившаяся дисперсность колонии ледебурита, но и то, что достижение одного и того же структурного состояния в пределах отдельных стержней стало происходить с некоторым смещением друг относительно друга. Поэтому линия 6 на рис.1,а отражает не сам момент завершения второго цикла, а начало интервала, на протяжении которого происходит завершение второго цикла. В любом случае о том, что второй цикл попеременного увеличения в ледебурите долей аустенита и цементита, завершается достижением фронтом превращения температуры $T_{Д2}$, свидетельствует стабилизация дисперсности структуры колонии ледебурита, которая наблюдается в слоях, близких к верхней границе рис.1,а.

Очевидно, выявленные при выполнении настоящего исследования закономерности влияния скорости охлаждения на кинетику эвтектического превращения, должны соблюдаться при развитии и эвтектоидного превращения.

Выводы. Показано, что поступательное развитие эвтектического (эвтектоидного) превращений вплоть до полного расходования высокотемпературной фазы возможно до тех пор, пока они сохраняют способность к достижению стационарной стадии развития. При этом установлено, что в зависимости от скорости охлаждения в кинетике фазовых превращений необходимо различать два этапа. В пределах первого из них достижение стационарной стадии происходит путем соответствующих изменений объемной скорости роста центров превращения при постоянной и равной T_0 температуре фронта превращения. В пределах второго этапа достижение стационарной стадии является совместным результатом скачкообразного понижения температуры фазового превращения до фактической при дискретном повышении дисперсности структуры продуктов превращения, с одной стороны, и приобретения фронтом превращения значения фактической температуры превращения при одном из циклов попеременного понижения и повышения температуры фронта, - с другой.

1. *Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Сухой А.П., Ольшанецкий В.Е.* О существовании зародышей низкотемпературной фазы в температурной области устойчивого состояния высокотемпературной фазы. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2011, №2. – С.25 – 28.
2. *Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Тубольцев Л.Г., Сухой А.П.* Зависимость роста зародышей низкотемпературной фазы от температуры их образования. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* Вып.17. – Днепропетровск: Визион, 2008. – С.205-212.
3. *Попова Л.Е., Попов А.А.* Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-растворах титана. – М.: Металлургия, 1991. – 502 с.
4. *Г.Тамман.* Металлография. – Ленинград: Ленхимсектор, 1931. – 446 с.
5. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983. –344 с.
6. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. – М.: Мир, 1966. – 135 с.
7. *Сидоренко О.Г.* Влияние процессов теплообмена на развитие фазовых превращений в многокомпонентных системах.// *Строительство, материаловедение, машиностроение.* Вып. 12. – Днепропетровск: ПГАСА, 2001. – С.62-64.
8. *Mazur V.I., Mazur A.V.* Eutectics: Genesis and Morphology. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2011, №1, - С.17 – 27.

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

***О.Г.Сидоренко, О.І.Бабаченко, І.П.Федорова, А.П.Сухий,
В.Є.Ольшанецкий,***

Залежність кінетики евтектичного і евтектоїдного фазових перетворень від швидкості охолодження

Метою роботи є виявлення нових підходів до вирішення питання щодо залежності кінетики евтектичного і евтектоїдного перетворень в сталі від швидкості охолодження з позицій впливу високотемпературної фази на розвиток зародків низькотемпературної фази. Показано, що поступальний розвиток евтектичного і евтектоїдного перетворень аж до повного витрачання високотемпературної фази є можливим до тих пір, поки вони зберігають здатність до досягнення стаціонарної стадії розвитку. Встановлено, що залежно від швидкості охолодження і кінетики фазових перетворень необхідно розрізняти два етапи, кожному з яких відповідає власний механізм фазових перетворень, що забезпечує досягнення стаціонарної стадії розвитку.