Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Б. И. Бертяев, О механизме $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения в Fe и углеродистой стали,
Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 2004, выпуск 26, 151–158

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu192>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.196.121.252

26 апреля 2023 г., 10:19:04

О МЕХАНИЗМЕ $\alpha \rightarrow \gamma$ – ПРЕВРАЩЕНИЯ В Fe И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Установлены причины смещения температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения в углеродистой стали по сравнению с температурой в Fe, рассчитана величина энергии активации в начале и конце превращения, установлена физическая природа теплового эффекта при $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращении.

Вопрос о механизме образования γ -фазы в Fe и углеродистой стали является одним из важнейших в теории фазовых переходов. Проблема фазовых переходов в твердых телах имеет длительную историю, однако и сейчас нет полной ясности в понимании этого явления. В данной работе, опираясь на модель самосогласованной системы "кристалл-граница" [1,2], принята попытка анализа механизма $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в Fe и углеродистой стали.

1. О температуре фазового перехода в железе и углеродистой стали при полиморфном превращении. При анализе начальной стадии $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения наиболее спорным остается вопрос о физических причинах снижения температуры перехода ($720 - 727^\circ\text{C}$) в углеродистой стали по сравнению с температурой (910°C) в железе. Анализ теоретических подходов к решению этого вопроса позволяет выделить две точки зрения на механизмы превращения, получившие названия диффузионный [3] и бездиффузионный [4-6].

Согласно первой точке зрения на начальном этапе происходит насыщение α -фазы углеродом до равновесной концентрации ($\sim 0,8\%$), а затем образование γ -фазы. Однако эксперимент не подтверждает этого.

Вторая точка зрения связывает снижение температуры превращения в углеродистых сталях с наличием эффективных растягивающих напряжений на межфазной поверхности "феррит-цементит", что ослабляет межатомные связи и облегчает зарождение γ -фазы. Этой же точки зрения придерживаются и авторы монографии [7]. В ней предпринята попытка оценки величины контактной дилатации, приводящей к снижению температуры. Для расчета использовалось уравнение вида

$$(a_\alpha + a_\gamma)\Delta T + 2\epsilon_c = 0, \quad (1)$$

где a_α и a_γ — линейные коэффициенты термического расширения α и γ фаз. Расчет ϵ_c проводился для Fe при $a_\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $a_\gamma = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $\Delta T = 185$ гр. Значение $\epsilon_c = 4 \cdot 10^{-3}$ рассматривается как эффективная контактная дилатация несоответствия, необходимая для снижения температуры с 910 до 725°C . Несмотря на условность расчета ϵ_c авторы делают правильный вывод о том, что величина смещения температуры фазового перехода должна быть связана с величиной дополнительной дилатации. Однако дополнительная дилатация вызвана не растягивающими, а сжимающими напряжениями.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Известно, что при гидростатическом сжатии Fe температура полиморфного превращения снижается. В термодинамике температура и давление при фазовом переходе 1 рода связаны уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{L}, \quad (2)$$

где P — внешнее давление, T — температура фазового равновесия, ΔV — изменение объема в точке фазового перехода, L — скрытая теплота фазового перехода. Уравнение (2) представляет собой уравнение кривой фазового равновесия и выводится при определенных термодинамических ограничениях, а именно, при равенстве парциальных потенциалов, равенстве давлений и

равенстве температур между фазами. Поскольку $L > 0$, то знак $\frac{dT}{dP} < 0$ определяется отрица-

тельным скачком объема. С ростом внешнего отрицательного давления при гидростатическом сжатии в силу сжимаемости образца скачок объема должен убывать. Это подтверждается и непосредственным расчетом. В работе [1] было показано, что максимальная величина дилатации (сжатие образца при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении) наблюдается в Fe, а минимальная — в углеродистой стали У8, подвергнутой предварительно пластической деформации. Это является следствием перераспределения избыточного объема границы между зарождающейся γ -фазой и α -фазой благодаря переходным процессам, т.е. когда равновесие между фазами отсутствует. Об этом же свидетельствуют и значительные расхождения в величинах внутреннего давления в α -, γ -фазах

и на границе, рассчитанные в работе [2]. Учитывая изложенное, отметим, что температура начала $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения T_{AH} носит пороговый характер и аналогично пороговому напряжению, при котором металл начинает течь (т.е. пластически деформироваться), поэтому уравнение (2) отражает качественную картину эффекта смещения температуры.

В чем причина снижения температуры T_{AH} в углеродистой стали по сравнению с температурой превращения в Fe? Рассмотрим изменение относительной доли свободного объема ζ (ОДСО), представив его в виде

$$dz = \frac{\partial z}{\partial P} dP + \frac{\partial z}{\partial T} dT = BdP + bdT, \quad (3)$$

где B — сжимаемость, b — объемный коэффициент термического расширения. При $T = \text{const}$ имеем

$$dz = BdP \quad (4)$$

Полагая $dz = e, dP = s$ и $B = \frac{1}{M}$, где e — величина деформации, s — напряжение и M — модуль всестороннего сжатия, получим уравнение

$$s = Me, \quad (5)$$

известное как закон Гука.

При $P = \text{const}$ из (3) следует

$$dz = bdT. \quad (6)$$

Следовательно, необходимое изменение ОДСО можно достичь приложением внешнего давления или изменением температуры.

Расчет величин $\Delta T_{AH}, \Delta P$ и $\frac{\Delta T_{AH}}{\Delta P}$ проведем для границы в Fe и стали У8_{отж} в отожженном состоянии опираясь на уравнения (4), (6). В табл. 1 приведены значения величин z_K, b_K и B_K при критических значениях температуры взятые из работ [1,2]. Здесь z_K — величина ОДСО границы, b_K — коэффициент термического расширения границы, B_K — сжимаемость границы.

Т а б л и ц а 1

Значения z_K, b_K, B_K для границы в Fe и стали У8_{отж}

Материал	T_{AH}	$z_K \cdot 10^2$	$b_K \cdot 10^5, K^{-1}$	$B_K \cdot 10^{10} Pa$
Fe	1181	3,87	11,182	-1,57
У8 _{отж}	1000	4,57	15,152	-2,19

Из данных табл. 1 следует, что $\Delta z_K = z_K^{У8отж} - z_K^{Fe} = 7 \cdot 10^{-3}$ (0,7%) и соответствует равновесной концентрации углерода (0,8%) для $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в углеродистой стали. Учитывая конечное изменение Δz_K , уравнения (4) и (6) можно записать в виде:

$$\Delta z_K = (B_K^{У8отж} - B_K^{Fe}) \Delta P_K, \quad (7)$$

$$\Delta z_K = (b_K^{У8отж} - b_K^{Fe}) \Delta T_{AH}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что

$$\frac{\Delta T_{AH}}{\Delta P_K} = \frac{(B_K^{У8отж} - B_K^{Fe})}{(b_K^{У8отж} - b_K^{Fe})}. \quad (9)$$

Подставляя в уравнения (7) – (9) соответствующие значения B_K, b_K и Δz_K из табл. 1, получим $\Delta P_K = -113 MPa$, $\Delta T_{AH} = 176 град$ и $\frac{\Delta T_{AH}}{\Delta P_K} = -1,56 \cdot 10^{-6} K/Pa$. Из опыта известно, что

температура полиморфного превращения $T = 908^\circ C$, температура превращения в углеродистой стали – $727^\circ C$. Разность температур составит $\Delta T = 181^\circ град$. Таким образом, ΔT_{AH} и $\Delta T_{экс}$ совпадают с точностью до 3%, а $\Delta P_K < 0$

Расчет показывает, что углерод снижает температуру реакции. Влияние углерода подобно действию гидростатического давления (сжатие, а не растяжение).

2. Выбор модели. В работе [2] было показано, что реальный механизм $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения определяется характером перехода частиц из одной подсистемы в другую, а скорость реакции связана с подвижностью атомов границ. Уравнение для скорости процесса можно представить в виде

$$\frac{ddz}{dt} = -\frac{z_K - z}{t}, \quad (10)$$

где dz — изменение ОДСО, вызванное изменением P или T ; z_K — исходное значение ОДСО границы; z — текущее значение ОДСО границы и может меняться от z_K до z_{K^*} . При $z = z_K$ процесс не наблюдается. Для железа, согласно [1], исходное значение ОДСО границы составляет $z_K = 3,87 \cdot 10^{-2}$, а конечное значение $z_{K^*} = 3,13 \cdot 10^{-2}$ и как показано в этой работе изменение Δz_K составляет величину дилатационного эффекта, т.е. сжатия образца при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении.

Время t представляет собой внутреннее время релаксации и для термически активируемых процессов имеет вид

$$t = t_0 \exp U/kT, \quad (11)$$

где $t_0 \approx 10^{-13}$ с (обычно t_0 полагают равной периоду колебаний атома), U — энергия активации процесса, k — постоянная Больцмана. Величины t_0 и U являются параметрами теории.

Уравнение (10) связывает быструю составляющую процесса электронной перестройки (малоинерционную) и медленную составляющую процесса перестройки структуры, связанную с движением атомов (инерционную). Рассмотрим это более подробно.

Представим dz при $T = \text{const}$ в виде

$$dz = \frac{1}{e^{kT} - 1} dE. \quad (12)$$

Здесь dE изменение энергии электронной части подсистемы, которую согласно [2], можно представить в виде

$$dE = h \Delta n_e, \quad (13)$$

где h — постоянная Планка, Δn_e — изменение собственной частоты электрона в процессе миграции границы. Полагая $\Delta n_e = 1/\Delta t_e$, с учетом (13) и (12) получим

$$\frac{ddz}{dt} = \frac{1}{dt_e} (dz + dz^2) \ln \left(1 + \frac{1}{dz} \right). \quad (14)$$

Оценим значение Δt_e при смещении исходной границы. В работе [2] для Fe было показано, что у границы в исходном состоянии $E_K = 5,366 \cdot 10^{-20}$ Дж, а в конечном состоянии $E_{K^*} = 5,708 \cdot 10^{-20}$ Дж. Разность энергий $\Delta E_K = 3,42 \cdot 10^{-21}$ Дж, а разность частот $\Delta n_e = 5,161 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, $\Delta t_e = 1,94 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Расчет для стали У8 в отожженном состоянии дает $\Delta t_e = 2,54 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Расчет показывает, что время Δt_e мало и по порядку величины согласуется с параметром t_0 .

С другой стороны, исследования по кинетике $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения [8,9] показывают, что время t акта перестройки составляет $\sim 10^{-3}$ с, а при высоких скоростях нагрева $\sim 10^{-7}$ с. Для согласования левой и правой частей уравнения (10) следует принять $\Delta t_e = t_0$. Уравнение (10) нельзя сводить к формальному интегрированию, так как оно связывает между собой перестройку электронной части подсистемы (малоинерционной) и перестройку ионной части подсистемы (инерционной). Учитывая симметрию уравнения (10), следует искать вид функции $t = f(z)$.

3. Переходное состояние. Оценка скорости миграции границы показывает, что экспериментальные данные по энергии активации значительно превышают их значения, диктуемые моделями единичных переходов. В работах [7,10] переходное состояние рассматривается как

гетерогенная флуктуация, в которой отношение U/kT равно числу активированных атомов n . При таком определении U невозможно идентифицировать переходное состояние. Следует учесть вклад дополнительной микропустоты [1]. Определим отношение U/kT выражением, имеющим вид

$$\frac{U}{kT} = \frac{n}{n^*} = \frac{1}{z} = e^{\frac{Pu}{kT}} - 1. \quad (15)$$

Тогда энергию U можно представить функцией

$$U = kT \left(e^{\frac{Pu}{kT}} - 1 \right). \quad (16)$$

Из (15) следует, что, чем больше ОДСО подсистемы, тем меньше величина энергии U .

Рассмотрим изменение U , представив его в виде

$$dU = \frac{\partial U}{\partial P} dP + \frac{\partial U}{\partial T} dT = g^* dP + m dT, \quad (17)$$

где

$$\frac{\partial U}{\partial P} = g^* = u e^{\frac{Pu}{kT}} = u \left(1 + \frac{1}{z} \right); \quad (18)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = m = k \left\{ \frac{1}{z} - \left(1 + \frac{1}{z} \right) \ln \left(1 + \frac{1}{z} \right) \right\}. \quad (19)$$

В конечных разностях уравнение (17) примет вид

$$U = U_0 - g^* \Delta P - m \Delta T. \quad (20)$$

Если процесс носит релаксационную природу и энергия U является характеристикой процесса, то время t , согласно (11), можно представить в виде

$$t = \Delta t_e \exp \frac{U_0 - g^* \Delta P - m \Delta T}{kT} = \Delta t_e \exp \frac{1}{z}, \quad (21)$$

где U_0 — исходное значение энергии. Если процесс развивается при фиксированном значении T , то уравнение (21) переходит в уравнение вида

$$t = \Delta t_e \exp \frac{U_0 - g^* \Delta P}{kT}. \quad (22)$$

При $\Delta P = S$, где S — внешнее напряжение, получим

$$t = \Delta t_e \exp \frac{U_0 - g^* S}{kT}. \quad (23)$$

Отметим, что в рассматриваемом случае энергией активации является U — величина, определяющая скорость процесса. Уравнение (23) подобно уравнению С.Н. Журкова для долговечности твердых тел [11]:

$$t = t_0^* \exp \frac{Q_0 - g^* S}{kT}, \quad (24)$$

где Q_0 — считается энергией активации; g^* — активационный объем, считающийся структурно-чувствительным параметром теории.

В рамках флуктуационно дилатонной модели по разрыву межатомной связи было показано, что g^* можно представить в виде:

$$g^* = \frac{C}{aE_s} \alpha, \quad (25)$$

где C — атомная теплоемкость; E_s — модуль Юнга; α — коэффициент перегрузки (весьма неопределенный параметр), создаваемый локальным концентратором напряжений, a — коэффициент линейного расширения. Коэффициенту α придается большое значение. Это связано с

тем обстоятельством, что в экспериментах на различных образцах было обнаружено, что на поверхности коэффициент α в несколько раз выше, чем в объеме.

Исследования по долговечности показали, что t может меняться в широких пределах (от 10^{-7} до 10^7 с) [12]. Поэтому, даже с учетом более высоких значений α , зависимость (25) не может обеспечить наблюдаемый диапазон изменения долговечности. Для этого параметр g^* должен меняться в широких пределах. Например, для О.Ц.К.-металлов отношение g^*/b^3 (b — величина вектора Бюргерса) может меняться от 120 до 3 [13]. Оценим интервал изменения энергии $E = Pu$ при $T = \text{const}$, опираясь на уравнение (18). Полагая $g^*/u = 120$, получим $E/kT = 4,8$; при $g^*/u = 3$, $E/kT = 1$. Таким образом, изменение S в несколько раз может существенно изменить скорость процесса.

При $dz_1 = e$, где e — деформация, уравнение (10) переходит в уравнение

$$t \frac{de}{dt} = -e, \quad (26)$$

известное, как уравнение для стационарной ползучести [11].

Рассчитаем U для α , γ — фазы и границы в исходном и конечном состоянии при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении. В табл. 2 представлены значения ОДСО α , γ — фаз и границы в исходном и конечном состояниях, для Fe, стали У8 в отожженном и деформированном состояниях.

В табл. 3 даны рассчитанные значения U_a , U_g , U_K и U_{K^*} в кДж/моль согласно (15)

Т а б л и ц а 2

Значения ОДСО α , γ — фаз(подсистем) и границы

Марка стали	$T_{\text{ан}}, \text{K}$	$z_a \cdot 10^2$	$z_K \cdot 10^2$	$z_{K^*} \cdot 10^2$	$z_g \cdot 10^2$
Fe	1183	1,2	3,87	3,13	1,99
У8 _{отж}	988	1,495	4,57	3,875	2,185
У8 _{деф}	928	1,687	4,86	4,349	2,198

Т а б л и ц а 3

Значения U_a , U_g , U_K и U_{K^*} для Fe и стали У8

Марка стали	$T_{\text{ан}}, \text{K}$	$U_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$U_K, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$U_{K^*}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$U_g, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Fe	1183	819,62	254,1	314,23	507
У8 _{отж}	988	549,45	180	212	376
У8 _{деф}	928	457,37	158,75	177,4	351

Самые низкие значения энергии U соответствуют состоянию границы. Для Fe величина U_{K^*} соответствует энергии активации самодиффузии атомов Fe в α фазе, значение U_K соответствует энергии активизации самодиффузии атомов Fe в γ фазе. В работе [9] для Fe получена величина $U_0^{\text{Fe}} = 252,7 \text{ кДж/моль}$, что хорошо согласуется с U_K для Fe. Для стали У8_{отж} величина U_K ниже, чем у Fe на $74,4 \text{ кДж/моль}$, что согласуется с величиной энергии активации диффузии атомов углерода в α - фазе. В деформированной стали энергия U_K ниже, чем у стали У8_{отж}.

В табл. 4 даны время перестройки τ , отношение U/RT и ОДСО z_0 из работы [14] для сталей 20,40 и У7. Сравнение z_K и z_0 свидетельствует о том, что эти величины совпадают.

Из табл. 4 следует, что в деформированной стали 20 величина z_K выше, чем в отожженной, на $\Delta z_K = 3,87 \cdot 10^{-3}$.

Аналогично, на стали У8 (табл. 2) разность Δz_K между отожженным и деформированным состояниями составляет $2,9 \cdot 10^{-3}$.

Т а б л и ц а 4

Значения t , u/RT , ОДСО для сталей
20, 40 и У7

марка стали	состояние стали	$t \cdot 10^4$ с	U_0/RT	$z_0 \cdot 10^2$
20	отж	6,66	22,62	4,4208
	деф	1,075	20,8	4,8077
40	отж	7,14	22,68	4,41
У7	отж	9,09	22,93	4,361
	-//-	3,33	21,93	4,56
	-//-	2,857	21,77	4,59
	-//-	4,35	22,19	4,5

В табл. 5 [3] приведены уровни микроискажений $\frac{\Delta d}{d}$ параметра решетки, α -фазы стали 20 в деформированном и отожженном состояниях. В скобках даны объемные искажения, рассчитанные по формуле $\frac{\Delta u}{u} = 3 \frac{\Delta d}{d}$. Сравнение Δz_K и $\frac{\Delta u}{u}$ показывает достаточно точное количественное совпадение. Позиция 1 – исходное состояние, 2 – при скорости нагрева $u_H = 700$ гр/мин и 3 – при $u_H = 1$ гр/мин.

Т а б л и ц а 5

Искажения параметра решетки

Состояние стали 20	$\frac{\Delta d}{d} \left(\frac{\Delta u}{u} \right), 10^3$			Δz_K
	1	2	3	Теоретический расчет
Отжиг	0	0	0	0
35%	1,6(4,8)	1,3(3,9)	0	3,87
50%	2,1(6,3)	1,4(4,2)	0	

Анализ показывает, что активированный комплекс атомов в переходном состоянии соответствует состоянию атомов границы, причем энергия активации существенно зависит от материала и его исходного состояния. Развитие процесса $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения сопровождается ростом энергии активации U_K , на что указывалось еще в работах [8,9].

Опираясь на данные табл. 1, рассчитаем значения g^* и μ для Fe и стали У8_{отж}. Полагая, для Fe: $u_K = 6,38 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ и $z_K = 3,87 \cdot 10^{-2}$, из уравнений (18), (19) получим $g_K^* = 17,22 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $\mu = -7,443 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/град}$. Для стали У8_{отж} при $u_K = 6,314 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ и $z_K = 4,57 \cdot 10^{-2}$ получим $g_K^* = 14,45 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $\mu = -6,87 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/град}$.

В работах [12, 13] приводятся данные по активационному параметру γ при разрушении Fe и стали, полученные по результатам статического нагружения образцов. Активационный объем g^* для Fe составил $6,5 \div 40 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, для стали $14 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$.

Таким образом, параметр g^* дает масштаб изменения U_K при механическом воздействии на систему.

Рассмотрим параметр μ и попытаемся выяснить его физическую природу. С этой целью оценим эффективность теплового и механического воздействия на границу на примере железа. При нагреве на один градус согласно (19) ΔU_K составит величину, равную $-7,443 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$, т.е. с ростом температуры энергия U_K убывает. Чтобы достичь такого же эффекта при механическом воздействии необходимо приложить давление

$$\Delta P = \frac{\Delta U_K}{g^*} = -0,43 \text{ МПа}. \text{ Знак минус свидетельствует о том, что давление должно быть сжимающим. Следовательно, чтобы поднять температуру границы (выделение тепловой энергии) на один градус при механическом воздействии необходимо сжать границу давлением около 5 атмосфер. Известно, что при сжатии тела температура растет. И наоборот, при растяжении температура должна снижаться, т.е. тепловая энергия поглощается. Поэтому параметр } \mu \text{ можно рассматривать как уровень тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой в активированном комплексе атомов, в зависимости от механизма воздействия на подсистему. Этот вывод позволяет вплотную подойти к расчету теплового эффекта при } \alpha \rightarrow \gamma \text{ превращении.}$$

4. О тепловом эффекте при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении. Опыт показывает, что реакция $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения сопровождается поглощением тепловой энергии, получившей название скрытой

теплоты фазового перехода L . При полиморфном превращении в Fe величина $L=900-910$ Дж/моль. В термодинамике наличие скрытой теплоты фазового перехода связывается с изменением энтропии при фазовом переходе, т.е.

$$L = T(S_2 - S_1), \quad (27)$$

где S_2 и S_1 — энтропия новой и исходной фаз, T — температура перехода. Скрытое тепло считается положительным, если при фазовом переходе тепло поглощается. Выделяющееся скрытое тепло считается отрицательным. Поскольку S_2 и S_1 заранее неизвестны, то значение L может быть найдено только из опыта, а, следовательно, является интегральной характеристикой процесса.

Чтобы раскрыть природу эффекта нам необходимо рассмотреть переходы атомов в подсистемах. Рассмотрим переходы: $K \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow K^*$ и $K \rightarrow K^*$. Последний переход важен с точки зрения массопереноса. Он связан с движением границы и поэтому часть атомов может сноситься со скоростью, равной скорости движения границы. Рассмотрим изменение энергии при $K \rightarrow \gamma$ — переходе. Это можно представить в виде

$$\Delta U_{K \rightarrow g} = U_g - U_K = RT e^{\frac{E_g}{RT}} \left(1 - e^{\frac{E_K - E_g}{RT}} \right). \quad (28)$$

Дифференцируя (28) по T , после несложных преобразований получим

$$\Delta m_{K \rightarrow g} = \frac{d\Delta U_{K \rightarrow g}}{dT} = R \left\{ \left(1 + \frac{1}{z_g} \right) \left[1 - \ln \left(1 + \frac{1}{z_g} \right) \right] - \left(1 + \frac{1}{z_K} \right) \left[1 - \ln \left(1 + \frac{1}{z_K} \right) \right] \right\}. \quad (29)$$

Аналогично для переходов $\alpha \rightarrow K^*$ и $K \rightarrow K^*$ имеем:

$$\Delta m_{a \rightarrow K^*} = \frac{d\Delta U_{a \rightarrow K^*}}{dT} = R \left\{ \left(1 + \frac{1}{z_{K^*}} \right) \left[1 - \ln \left(1 + \frac{1}{z_{K^*}} \right) \right] - \left(1 + \frac{1}{z_a} \right) \left[1 - \ln \left(1 + \frac{1}{z_a} \right) \right] \right\}, \quad (30)$$

$$\Delta m_{K \rightarrow K^*} = \frac{d\Delta U_{K \rightarrow K^*}}{dT} = R \left\{ \left(1 + \frac{1}{z_{K^*}} \right) \left[1 - \ln \left(1 + \frac{1}{z_{K^*}} \right) \right] - \left(1 + \frac{1}{z_K} \right) \left[1 - \ln \left(1 + \frac{1}{z_K} \right) \right] \right\}. \quad (31)$$

Величины Δm_i представляют собой меру тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой при переходе из одной подсистемы в другую. Подставляя значения z_a, z_K, z_{K^*} и z_g из

табл. 2 в уравнения (28), (30) и (31), получим: $\Delta m_{K \rightarrow g} = -783 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$,

$\Delta m_{a \rightarrow K^*} = 1895 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$, $\Delta m_{K \rightarrow K^*} = -172 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$ для Fe и $\Delta m_{K \rightarrow g} = -701 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$,

$\Delta m_{a \rightarrow K^*} = 1306 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$, $\Delta m_{K \rightarrow K^*} = -138 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K}$ для стали У8_{отж}.

Расчеты показывают, что переходы $K \rightarrow \gamma$ и $K \rightarrow K^*$ сопровождаются выделением тепловой энергии ($\Delta m < 0$), а переход $\alpha \rightarrow K^*$ сопровождается поглощением тепловой энергии ($\Delta m > 0$). Следует отметить, что переходы $K \rightarrow K^*$, ответственные за массоперенос, сопровождается выделением тепловой энергии.

Рассмотрим сумму этих величин. Суммируя $\Delta m_{K \rightarrow g}$, $\Delta m_{a \rightarrow K^*}$ и $\Delta m_{K \rightarrow K^*}$, получим

$$\Delta m_{K \rightarrow g} + \Delta m_{a \rightarrow K^*} + \Delta m_{K \rightarrow K^*} = 940 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K} \quad (32)$$

для Fe и

$$\Delta m_{K \rightarrow g} + \Delta m_{a \rightarrow K^*} + \Delta m_{K \rightarrow K^*} = 470 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot K} \quad (33)$$

для стали У8_{отж}.

Расчет показывает, что для Fe сумма Δm_i хорошо согласуется с величиной скрытой теплоты L полиморфного превращения. Для стали У8_{отж} сумма Δm_i в два раза меньше. Автор не располагает экспериментальными данными о величине L в углеродистой стали, что лишает возможности сопоставить теоретический расчет с опытом.

Таким образом, анализ переходных процессов четко показывает, что $K \rightarrow \gamma$ и $K \rightarrow K^*$ — переходы сопровождаются выделением тепловой энергии, а переход $\alpha \rightarrow K^*$ сопровождается по-

глощением тепловой энергии. При этом необходимо отметить, что согласие с экспериментом достигается только при учете $K \rightarrow K^*$ – перехода, который связывается с массопереносом части атомов границей при ее миграции.

Для $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения знак в уравнениях (28)–(30) поменяется на противоположный и тепловая энергия будет выделяться.

Заключение. Анализ реакции $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения позволил установить следующее.

1. Снижение температуры реакции (725 – 727 °С) в углеродистой стали по сравнению с температурой полиморфного превращения (908 – 910 °С) в Fe вызвано действием сжимающих напряжений. Источником напряжений является углерод, растворенный в α – фазе и на границе. Снижение температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения в деформированной стали имеет такую же природу. Влияние углерода и пластической деформации на температуру реакции подобно действию гидростатического давления на температуру полиморфного превращения в Fe.

2. Рост энергии активации U_K в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения является закономерным явлением и связано с ростом плотности границы. Величина энергии активации и характер ее изменения определяет скорость реакции и скорость массопереноса.

3. Основной вклад в тепловой эффект реакции приходится на $\alpha \rightarrow K^*$ переход атомов. Он и определяет наличие термической площадки на диаграмме температура-время. Реакцию можно остановить при условии $\Delta m_{\alpha \rightarrow K^*} = \Delta m_{K \rightarrow g} + \Delta m_{K \rightarrow K^*}$. Это условие определяет величину минимальной скорости нагрева, при котором в системе следует наблюдать равновесие фаз (α и γ). В этом случае можно говорить о температуре фазового равновесия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бертяев Б.И.* О природе дилатации при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении в железе и углеродистых сталях. // Вестник СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2000. Вып.9. С. 191-195.
2. *Бертяев Б.И.* Принципы организации кристаллических систем и фазовые превращения в металлах и сплавах. // Вестник СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2001. Вып.11. С. 127-133.
3. *Дьяченко С.С.* Образование аустенита в железо-углеродистых сплавах. М.: Металлургия. 1982. 127с.
4. *Залкин В.М.* О некоторых фундаментальных вопросах кинетики превращения в аустените при нагреве стали. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1986. №2. С.14-19.
5. *Залкин В.М.* О механизме образования аустенита при нагреве стали // Металловедение и термическая обработка металлов. 1987. №1. С.19-24.
6. *Залкин В.М.* Природа эвтектоидных сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 150с.
7. *Гуреев Д.М., Камашев А.В., Ямщиков С.В.* Механизмы фазовых превращений в железе и сталях при лазерном нагреве. Самара: Самарск. госуниверситет. 1999. 163с.
8. *Бертяев Б.И., Игошин В.И.* Анализ роста аустенитных зерен в углеродистых сталях при лазерной закалке // Квантовая электроника. 1988. Т.17. №10. С. 2119-2127.
9. *Бертяев Б.И.* Об особенностях аустенитного превращения в углеродистых сталях при ускоренном и лазерном нагреве // Вестник СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2000. Вып.9. С. 103-108.
10. *Клингер Л.М.* Диффузия и гетерогенные флуктуации. // Металлофизика. 1984. Т.6. №5. С.11-18.
11. *Журков С.Н.* Дилатационный механизм прочности твердых тел // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. №10. С. 3119-3123.
12. *Степанов В.А., Песчинская Н.Н., Шнейцман В.В.* Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 245 с.
13. Li J/C/M/-Ib: Dislocation dynamics / Ed. A.R. Rosenfield e.a. N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1968. P. 87 – 116.
14. *Баландина Г.Ю., Бертяев Б.И., Завестовская И.Н., Игошин В.И., Катулин В.А.* О причине смещения температуры инструментального начала аустенитного превращения в сталях при скоростном и лазерном нагреве // Квантовая электроника. 1986. Т.13. №11. С. 2315-2319.

Поступила 18.12.2003 г.