Общероссийский математический портал

Б. И. Бертяев, О природе дилатации при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращениях в железе и углеродистых сталях, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2000, выпуск 9, 191–195

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu50>

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: 35.173.219.149

26 апреля 2023 г., 18:21:21

Соотношение (6) описывает изменение скорости точечного дефекта в зависимости от расстояния до фронта ударной волны.

Точечный дефект в изотропной среде можно рассматривать как центр дилатации, $\Omega_{xx} = \Omega_0$, где Ω_0 – изменение объема, вызванное наличием дефекта. Для межузельного атома характерно увеличение объема $\Omega_0 > 0$, следовательно, $F_0 > 0$.

Предположим, что в области фронта волны нагрузки существует такая точка X_0 , в которой $\dot{X} = 0$, т.е. скорость дефекта сравнивается со скоростью ударной волны, следовательно, происходит увлечение межузельного атома фронтом ударного импульса. Условием образования такого связанного состояния типа «дефект – волна» является условие $\dot{X} = 0$. Тогда

$$\frac{4F_0x_0}{M} \left(ch^{-2} \frac{X}{x_0} - ch^{-2} \frac{X_s}{x_0} \right) + \frac{2Q}{Ma} (X - X_s) = s^2. \quad (7)$$

Проанализируем условия, при которых возможно увлечение межузельных атомов лазерно-индуцированной ударной волной. Из формулы (4) следует, что такое движение определяется двумя параметрами: давлением во фронте ударной волны и шириной фронта нагрузки. Причем, если параметр $x_0 = 10^{-8}$ м, то на расстоянии $X_s = 1,15 x_0 = 1,15 \cdot 10^{-8}$ м от фронта межузельный атом приобретает энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера межатомного взаимодействия, и при давлении во фронте $P_0 = 50$ ГПа возможно увлечение межузельных атомов. При этом относительное расстояние до фронта $X_0 = 0,9 x_0$. Таким образом, пройдя расстояние $X_s - X_0 = 0,25x_0 = 2,5 \cdot 10^{-9}$ м (порядка десяти межатомных расстояний), межузельный атом ускоряется до скорости, равной скорости распространения ударной волны. Это возможно при ширине ударного фронта $\sim 10^{-8}$ м. Если же взять $x_0 = \cdot 10^{-7}$ м, то $f_T > F$, и, следовательно, невозможно увлечение межузельных атомов во фронте ударной волны при любом давлении P_0 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мазанко В.М., Погорелов А.Е. Аномальный массоперенос циркония в α -железе при короткоимпульсном лазерном облучении // Металлофизика. 1986. Т.6.В.4.С.108-109.
2. Бекренев А.Н., Камашев А.В., Путилин В.А. Массоперенос в металлах при короткоимпульсном лазерном воздействии// Письма в ЖТФ. 1993.Т.19.В.13.С.14-15.
3. Путилин В.А., Камашев А.В. Анализ кинетического уравнения массопереноса, инициируемого короткими импульсами лазера// Письма в ЖТФ. 1997.Т.23.В.5.С.84-87.
4. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки.М.: Наука, 1972. 280 с.

УДК 669.01;536.424;537,226;620.018/669.018

Б.И. Бертяев

О ПРИРОДЕ ДИЛАТАЦИИ ПРИ $\alpha \rightarrow \gamma$ - ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ЖЕЛЕЗЕ И УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ

Рассмотрена физическая природа эффекта дилатации при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращениях в Fe и углеродистой стали. Установлена причина этого эффекта. Показано, что плотность границы кристалла растет или убывает в зависимости от направления реакции.

В физическом металловедении фазовые превращения в твердом состоянии занимают центральное место, так как благодаря им удается получать сплавы с широким спектром физических и механических свойств. К таким фазовым превращениям относится и $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - превращение в Fe и его сплавах с углеродом. Однако, несмотря на огромное количество эмпирического материала, до настоящего времени не существует удовлетворительного описания и объяснения этого явления.

При анализе линии фазового перехода любой природы легко обнаружить, что реальный фазовый переход всегда размыт. Это проявляется в существовании изломов и скачков физических величин. Наличие особых точек определяет реальную специфику фазового перехода и несет информацию о характере взаимодействия частиц в системе ее образующих. Для получения объективного представления о закономерностях развития фазового перехода

комплексному анализу следует подвергать лишь те экспериментальные физические величины, которые могут быть получены непосредственно. К ним относятся: коэффициенты термического расширения, характер изменения сопротивления материала, сжимаемость и т.д.

Изложенное выше позволяет подойти к проблеме $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - превращения с более общих позиций, а именно, использовать представления двухуровневой модели, развитой для сверхтекучести и сверхпроводимости [1,2], с той лишь разницей, что нами будет допускаться существование еще одного уровня в системе. Существование этого уровня является принципиальным и позволяет вскрыть реальную специфику $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения.

Выбор теоретической модели

В двухжидкостной модели (двухуровневой системе) фазовый переход рассматривается как процесс переброса квазичастиц с основного уровня, соответствующего сверхтекучей компоненте, в возбужденное состояние квазичастиц, соответствующее нормальной компоненте. С формальной точки зрения переход α -фазы в γ -фазу, можно рассматривать как процесс переброса частиц с основного уровня, соответствующего α -фазе, в возбужденное состояние, соответствующее γ -фазе. Однако исследования, проведенные в работе [3], показали, что помимо α -фазы (α -подсистема) и γ -фазы (γ -подсистема) необходимо учитывать еще одно состояние, соответствующее активированному комплексу атомов (активированная подсистема), природу и физические свойства которого нам предстоит определить ниже.

Логично допустить, что роль активированного комплекса выполняют атомы границы или поверхности. Граница в кристаллах или поликристаллических материалах и ее роль сама по себе является в последнее время объектом самого пристального внимания [4-6].

Реальный механизм $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения будет определяться характером перехода атомов из одной подсистемы в другую, а скорость реакции - относительной долей свободного объема (ОДСО) атомов подсистемы, определяющей их взаимодействие и подвижность.

Для анализа и развития физической модели будем опираться на основные положения дырочно-активационной теории [7], согласно которой изменение объема при нагреве системы связывается с «разрыхлением» структуры благодаря образованию и растворению микропустоты минимального объема. Выделим в системе три подсистемы: α -фазу, γ -фазу и активированный комплекс атомов, соответствующий переходному состоянию.

Допустим, что подсистема содержит n атомов и n' дырок. Число способов растворения дырок в подсистеме равно $\frac{(n+n')}{n!n'!}$. Свободную энергию F подсистемы, связанную с образованием дырок, можно представить в виде

$$F = n'E - kT \ln \frac{(n+n')}{n!n'!}, \quad (1)$$

где T - температура; k - постоянная Больцмана; $E = p\nu$ - энергия, идущая на образование объема ν , занимаемого атомом при растворении микропустоты благодаря внутреннему давлению p .

Свободную энергию f на атом подсистемы можно представить в виде

$$f = \frac{F}{n} = E \frac{n'}{n} - kT \left\{ \left(1 + \frac{n'}{n} \right) \ln \left(1 + \frac{n'}{n} \right) - \frac{n'}{n} \ln \frac{n'}{n} \right\} = E \frac{n'}{n} - sT, \quad (2)$$

где s - энтропия растворения микропустоты в объеме подсистемы.

Экстремум в (2) достигается при условии

$$\frac{n'}{n} = \frac{1}{e^{\frac{p\nu}{kT}} - 1}. \quad (3)$$

Растворение n' дырок в подсистеме некоторого минимального объема ν_0 , равного объему атома при абсолютном нуле температуры, равносильно изменению объема подсистемы на величину $\Delta V = n'\nu_0$. Объем подсистемы без микропустоты $V_0 = n\nu_0$. Относительную долю свободного объема ζ подсистемы можно представить соотношением

$$\zeta = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{n'}{n}. \quad (4)$$

Комбинируя (3) и (4), получим

$$\zeta = \frac{1}{e^{\frac{pv}{kT}} - 1}, \quad (5)$$

откуда

$$pv = kT \ln \left(1 + \frac{1}{\zeta} \right), \quad (6)$$

т.е. внутреннее давление в подсистеме пропорционально Т. При $\zeta=0,582$ (58%) уравнение (6) переходит в уравнение состояния для идеального газа.

Допущение о растворимости «дырок» в объеме подсистемы позволяет рассматривать термическое расширение как процесс растворения «дырочного» объема. Тогда объемный коэффициент термического расширения (КТР) β можно выразить в виде

$$\beta = \frac{1}{T} \left(\zeta + \zeta^2 \right) \ln \left(1 + \frac{1}{\zeta} \right). \quad (7)$$

Уравнение (7) является базовым для определения ОДСО каждой из подсистем.

Расчет КТР и ОДСО α , γ -фаз и границы

Этот расчет мы проведем для железа и стали У8, так как для этих материалов имеются необходимые экспериментальные данные. КТР α и γ -фаз можно найти по рентгеновским данным расширения параметров решеток в области температур $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Что же касается КТР границы, то его необходимо непосредственно измерить или рассчитать, опираясь на определенные предположения. Экспериментально установлено, что центры γ -фазы образуются в основном на границах зерен [8]. Это дает основание полагать, что активированный комплекс атомов вероятнее всего локализован на границе кристалла α -фазы. С другой стороны, появились экспериментальные данные, показывающие, что на поверхности тела КТР в несколько раз выше, чем в объеме. Это обнаружено с помощью дифракции медленных электронов и спектроскопии поверхности на металлах [9] и полупроводниках [10], а также на ионных кристаллах методом поверхностных поляритонов [11]. Эти факты позволяют предположить, что КТР границы больше, чем КТР α и γ -фаз. Если обозначить КТР комплекса для α и γ -фаз через β_α , β_γ , то, как показывает анализ, проведенный ниже, β_κ можно представить в виде

$$\beta_\kappa = \beta_\alpha + \beta_\gamma. \quad (8)$$

Здесь необходимо отметить, что уравнение (8) имеет место только при условии достижения системой критической температуры $T_{\text{АН}}$ и, скорее всего, носит пороговый характер. При $T < T_{\text{АН}}$ система двухуровневая – α -фаза и граница, при $T > T_{\text{АН}}$ система также двухуровневая – γ -фаза и граница. Здесь $T_{\text{АН}}$ и $T_{\text{АК}}$ – температуры начала и конца превращения.

Величины β_α и β_γ для Fe и стали У8 в отожженном и деформированном состояниях рассчитывались по данным работы [12] при нагреве образцов со скоростью 1 град/с в области температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Значения β_κ рассчитывались по уравнению (9). Результаты расчета представлены в табл.1.

Таблица 1

Значения КТР α , γ -фаз и КТР границы при температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения

Марка стали	$T_{\text{АН}}, \text{K}$	$\beta_\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\beta_\gamma \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\beta_\kappa \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$
Fe	1183	45,52	66,3	11,182
У8 _{отж}	998	64,72	86,8	15,152
У8 _{деф}	928	75,72	98,92	16,865

Сопоставляя β_κ , β_α и β_γ , видим, что $\beta_\kappa > \beta_\alpha, \beta_\gamma$. Для Fe отношение $\beta_\kappa / \beta_\alpha = 2,45$; для стали У8_{отж} $\beta_\kappa / \beta_\alpha = 2,34$; для стали У8_{деф} $\beta_\kappa / \beta_\alpha = 2,24$. В свою очередь, эксперименты показывают, что у Al, например, КТР на поверхности примерно в два раза выше, чем в объеме; у Ge КТР на поверхности в три раза выше, чем в объеме. Данные расчета свидетельствуют о разумных значениях КТР границы.

По уравнению (7) для каждой подсистемы рассчитывались значения ζ_κ , ζ_α и ζ_γ . Результаты расчета представлены в табл.2.

Расчетные значения ОДСО α , γ - фаз и границы

Марка стали	$T_{\text{АН}}, \text{K}$	$\zeta_{\alpha} \cdot 10^2, \text{K}^{-1}$	$\zeta_{\gamma} \cdot 10^2, \text{K}^{-1}$	$\zeta_{\kappa} \cdot 10^2, \text{K}^{-1}$
Fe	1183	1,2	1,99	3,87
У8 _{отж}	998	1,495	2,185	4,57
У8 _{деф}	928	1,687	2,198	4,86

Расчет показывает, что ОДСО атомов границы превосходит ОДСО α и γ - фаз, что согласуется с представлением о границе как объекте с более «рыхлой» структурой. Причем ОДСО границы у стали У8_{отж} на 0,7% выше, чем ОДСО границы у Fe и по величине соответствует равновесной концентрации углерода в α -фазе, выражаемой в массовых единицах. Аналогично разность ζ_{α} для Fe и У8_{отж} равна 0,0295%, что соответствует растворимости углерода в α - фазе.

Природа эффекта сжатия при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении

При достижении температуры $T_{\text{АН}}$ в системе начнутся переходы атомов из одной подсистемы в другую. Атомы комплекса или границы начнут переходить в состояние γ -фазы. Такой переход будет сопровождаться изменением ОДСО на величину

$$\Delta\zeta_{K \rightarrow \gamma} = \zeta_K - \zeta_{\gamma}. \quad (9)$$

Для Fe - $\Delta\zeta_{K \rightarrow \gamma} = 1,93 \cdot 10^{-2}$, для стали У8_{отж} - $\Delta\zeta_{K \rightarrow \gamma} = 2,38 \cdot 10^{-2}$, для стали У8_{деф} - $\Delta\zeta_{K \rightarrow \gamma} = 2,662 \cdot 10^{-2}$. Величина $\Delta\zeta_{K \rightarrow \gamma}$ представляет собой избыточную часть ОДСО границы, сбрасываемую на периферию в α -фазу по нормали к исходному состоянию границы. В результате такого акта часть атомов α -фазы перейдет в новое состояние, образуя новый комплекс (границу), с ОДСО, равной

$$\zeta_{K'} = \zeta_{\alpha} + \zeta_K - \zeta_{\gamma} \quad (10)$$

и разделяющей образовавшийся центр γ -фазы от α -фазы. Подставляя ζ_K , ζ_{α} и ζ_{γ} из табл. 2 в (10), получим: для Fe - $\zeta_{K'} = 3,13 \cdot 10^{-2}$; для стали У8_{отж} - $\zeta_{K'} = 3,875 \cdot 10^{-2}$; для стали У8_{деф} - $\zeta_{K'} = 4,349 \cdot 10^{-2}$. Расчет показывает, что граница раздела двух фаз оказывается более плотной, чем исходная. Это приведет к дефициту ОДСО в объеме образца на величину

$$\Delta\zeta_{K \rightarrow K'} = \zeta_{K'} - \zeta_K \quad (11)$$

по сравнению с исходным состоянием. Подставляя в (11) значения $\zeta_{K'}$ и ζ_K , получим: для Fe - $\Delta\zeta_{K \rightarrow K'} = -7,4 \cdot 10^{-3}$; для стали У8_{отж} - $\Delta\zeta_{K \rightarrow K'} = -6,95 \cdot 10^{-3}$; для стали У8_{деф} - $\Delta\zeta_{K \rightarrow K'} = -4,349 \cdot 10^{-3}$. Значения $\Delta\zeta_{K \rightarrow K'}$ хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми значениями величины дилатации [12,13]. В работе [13] проводились эксперименты по размерному эффекту в условиях $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - превращения на железе. Было установлено, что весь скачок объема ($\Delta V/V$) проявляется в направлении, перпендикулярном к границе. При скорости нагрева 20К/мин и градиенте температуры 40К/см величина дилатации составила $\sim -7.5 \cdot 10^{-3}$. В работе [12] на углеродистой стали в отожженном и деформированном состоянии при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении измерялась величина дилатации. Было установлено, что для деформированной стали величина дилатации (скачка объема) меньше, чем на отожженной.

Выражение (11) можно привести к иному виду, если подставить (10). В результате получим

$$\Delta\zeta_{K \rightarrow K'} = \zeta_{\alpha} - \zeta_{\gamma} < 0, \quad (12)$$

т.е. дефицит ОДСО образца равен разности ОДСО α - и γ - фаз. Уравнение (12) знакоопределенно, так как $\zeta_{\alpha} < \zeta_{\gamma}$. При реакции $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращения уравнение (12) примет вид

$$\Delta\zeta_{K \rightarrow K'} = \zeta_{\gamma} - \zeta_{\alpha} > 0, \quad (13)$$

т.е. новая граница должна иметь пониженную плотность, что не является очевидным.

Рассчитаем коэффициент термического сжатия образца при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении. Дифференцируя (11) по T с учетом уравнения (8) и подставляя ζ_K и $\zeta_{K'}$, получим: $\Delta\beta_{K \rightarrow K'} = -1,648 \cdot 10^{-5}$ град для Fe и $\Delta\beta_{K \rightarrow K'} = -1,754 \cdot 10^{-5}$ град для стали У8_{отж}. Таким образом, коэффициент термического сжатия образца при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении носит кинетическую природу, а не термодинамическую.

Анализ, выполненный в рамках модели, показывает, что природа дилатации при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - превращениях обусловлена миграцией исходной границы и полностью определяется кинетикой переходных процессов. Здесь, пожалуй, уместна аналогия с магнитоstrictionным эффектом, когда смещение междоменных границ под действием магнитного поля сопровождается изменением объема образца ферромагнетика.

Данные теоретического расчета противоречат официальной точке зрения. Считается, что отрицательный скачок объема обусловлен разницей в плотностях упаковки атомов в α и γ - фазах. Действительно, объем примитивной ячейки v_α в о.ц.к. решетке равен $d_\alpha^3 / 2$, в г.ц.к. решетке $v_\gamma = d_\gamma^3 / 4$. Здесь d_α и d_γ - параметры решеток α и γ - фаз. Относительный скачок объема при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращениях равен

$$\frac{\Delta V}{V_{\alpha \rightarrow \gamma}} = \frac{d_\gamma^3 - 2d_\alpha^3}{2d_\alpha^3}. \quad (14)$$

В области $T_{\text{АН}}$ у Fe имеем $d_\alpha = 2,904 \cdot 10^{-8}$ см и $d_\gamma = 3,647 \cdot 10^{-8}$ см, у стали У8_{отж} - $d_\alpha = 2,895 \cdot 10^{-8}$ см и $d_\gamma = 3,6625 \cdot 10^{-8}$ см. Подставляя d_α и d_γ в (14), получим $\frac{\Delta V}{V_{\alpha \rightarrow \gamma}} = -9,65 \cdot 10^{-3}$ для

Fe и $\frac{\Delta V}{V_{\alpha \rightarrow \gamma}} = 1,24 \cdot 10^{-2}$ для стали У8_{отж}. Уравнение (14) не гарантирует знакоопределенности

$\frac{\Delta V}{V_{\alpha \rightarrow \gamma}}$, не учитывает тенденцию в поведении величины дилатации в зависимости от исходного состояния стали и условий нагрева.

Теоретический анализ $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения, проведенный выше, показал следующее.

1. Образование центров γ -фазы происходит на границах α -фазы, КТР которых в несколько раз выше КТР объема кристалла.
2. Равновесная концентрация по углероду (0,7%) достигается на границе кристалла α -фазы.
3. Максимальный дилатационный эффект при нагреве достигается при полиморфном превращении в Fe и минимальный на углеродистой стали в деформированном исходном состоянии.
4. Показано, что отрицательный эффект дилатации при $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращении носит кинетическую природу и обусловлен потерей устойчивости и миграцией исходной границы кристалла α -фазы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ландау Л.Д. Теория ферми-жидкости // ЖЭТФ. 30. 1058 (1956).
2. Питаевский Л.П. К вопросу о сверхтекучести жидкого He³ // ЖЭТФ. 37. (1794) 1959).
3. Бертяев Б.И., Игошин В.И. Анализ роста аустенитных зерен в углеродистых сталях при лазерной закалке // Квантовая электроника. Т.15. №10. 2119 (1988).
4. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986.
5. Атомная структура межзеренных границ // НФТТ. Вып. 8. М.: Мир, 1978.
6. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Изд.-во АН СССР, 1945.
8. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982.
9. Wilson J.M., Bastow T.J. Surface Sci. 26, 461. 1971.
10. Нестеренко Б.А., Бродкин А.Д., Снитко О.Ф. Динамические свойства поверхности решеток полупроводников // ФТТ. 15. 2602. 1973.
11. Банников А.Г., Корсуков В.Е. Изучение поверхности твердых тел методом поляритонной спектроскопии // ФТТ. 22. 2368. 1980.
12. Гридnev В.Н., Мешков Ю.Я., Ошкадеров С.П., Трефилов В.И. Физические основы электротермического упрочнения стали. Киев: Наукова думка, 1973.
13. Гегузин Я.Е., Кибец В.И., Кричевский О.М. Размерный эффект при самодетформировании железа в условиях $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения // ФММ. 68. 275-381. 1989.