

УДК 669.35.017.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ
ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ФИКСИРОВАННОГО ФАЗОВОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИНКУБАЦИОННОГО
ПЕРИОДА В МЕДНЫХ СПЛАВАХ.**

**К. т. н., проф. Гуль Ю. П., к. т. н., доц. Чмелева В. С., к. ф.-м. н., доц.
Мирошниченко Г. И., н. с. Герасименко П. В.**

Национальная металлургическая академия Украины

Аналитическое исследование кинетических диаграмм фазовых превращений приводит к выводу, что между рядом важных структурных элементов таких диаграмм не установлен количественный характер связи в явном виде. В данной работе речь идет об исследовании характера количественных зависимостей между длительностью инкубационного периода $\tau_{\text{инк}}$ и длительностью фиксированного фазового превращения $\tau_{\text{фкп}}$.

Установление зависимостей $\tau_{\text{фкп}} = f(\tau_{\text{инк}})$ позволяет, в частности, определить соотношение скоростей фазового превращения на стадиях инкубационного периода и фиксированного превращения. Впервые исследование указанной зависимости проведено для железоуглеродистых сплавов [1]. Важным является также выяснение вопроса, имеют ли полученные результаты общий характер или являются особенностью железоуглеродистых сплавов. В связи с этим в настоящей работе было проведено аналитическое исследование соответствующих закономерностей на базе сплавов, существенно отличающихся от сплавов железоуглеродистых, а именно, медных сплавов. Для проведенного исследования было отобрано 49 сплавов, легированных Al, Be, Cr, Ag, Co, Zn, Ni, Mn, Fe, Sn. Материалом аналитического исследования служили изотермические диаграммы эвтектоидных превращений [2]. На рис. 1 приведен пример нахождения значений $\tau_{\text{инк}}$ и $\tau_{\text{фкп}}$.

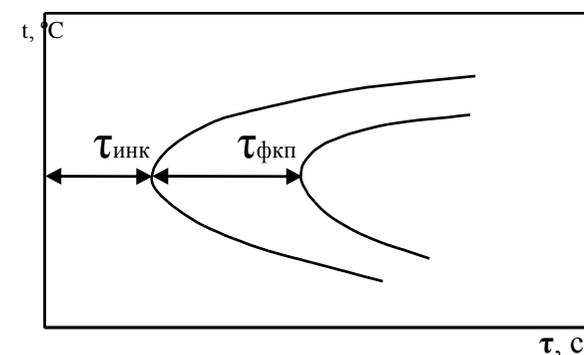


Рис. 1. Схема определения значений $\tau_{\text{инк}}$ и $\tau_{\text{фкп}}$.

Обработка массива данных с помощью ЭВМ позволила получить графики зависимостей $\tau_{\text{фкп}} = f(\tau_{\text{инк}})$ для отдельных сплавов (рис. 2 и 3 соответственно) и для всего массива данных (обобщающая зависимость). Для рассматриваемого эвтектоидного превращения зависимости $\tau_{\text{фкп}}$ от $\tau_{\text{инк}}$ имеют функциональный характер, а тип зависимости является в основном возрастающим. Однако зависимости $\tau_{\text{фкп}} = f(\tau_{\text{инк}})$ не имеют характера прямой пропорциональности, что может указывать на количественные различия кинетики фазовых превращений и различное влияние степени переохлаждения на кинетику на стадиях фиксированного превращения и инкубационного периода. В подавляющем большинстве случаев (более 90 %) интенсивность зависимости $\tau_{\text{фкп}} = f(\tau_{\text{инк}})$ существенно различна для температурных интервалов выше и ниже «носа» С-образных кривых на изотермических диаграммах фазовых превращений. Причем обычно (более 80 % случаев) указанная интенсивность больше для температурного интервала ниже «носа».

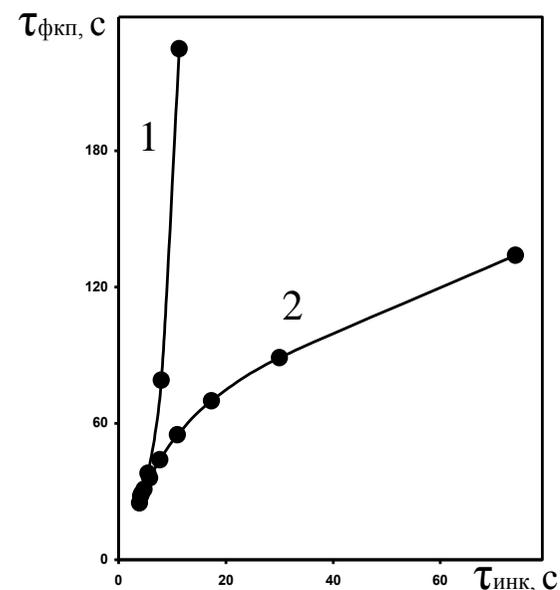


Рис. 2. Зависимость между временем фиксированного превращения $\tau_{\text{фкп}}$ от времени инкубационного периода $\tau_{\text{инк}}$ при распаде β -твердого раствора сплава Cu + 12,4 ат.% Al (1 и 2 – зависимости выше и ниже «носа» изотермической диаграммы соответственно).

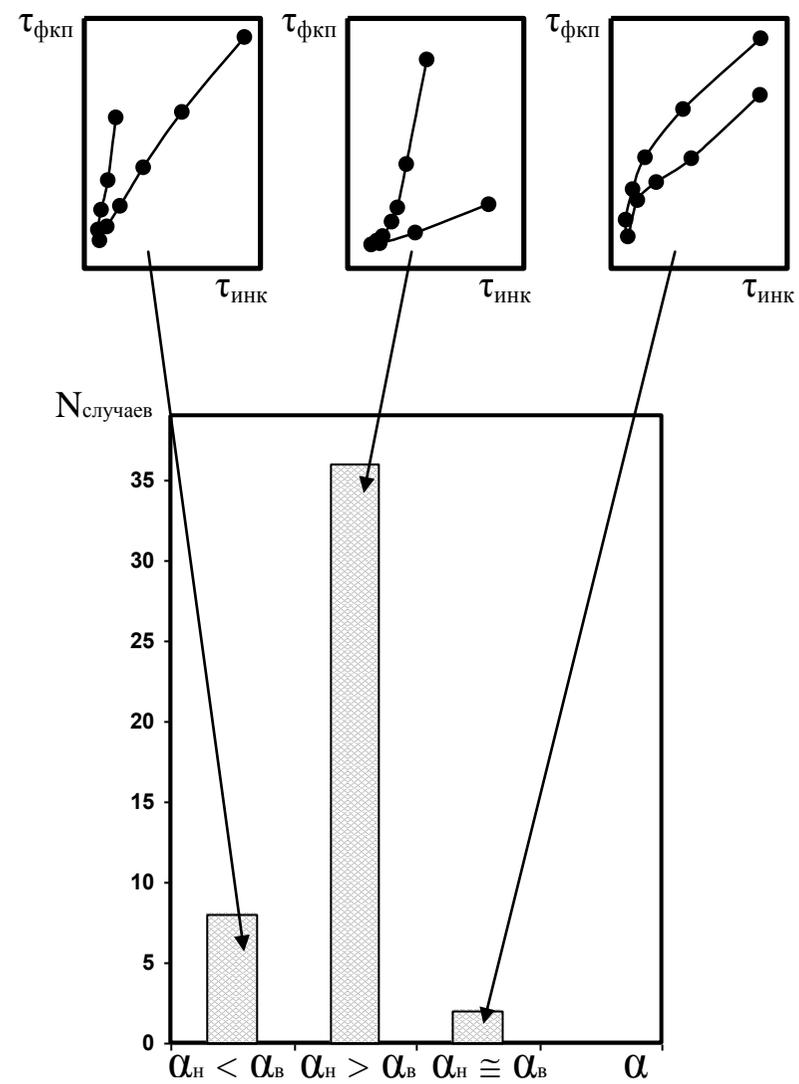


Рис. 3. Типичные зависимости времени фиксированного превращения $\tau_{фкп}$ от времени инкубационного периода $\tau_{инк}$ и частота их проявлений в исследованной выборке.

Аналогичные зависимости получены также для приведенных значений $\tau_{\text{фкп}}$ и $\tau_{\text{инк}}$. Приведенные значения получают путем деления фактических значений указанных величин на минимальное значение $\tau_{\text{инк}}$. Как известно, минимальное значение времени инкубационного периода соответствует равенству кинетического и термодинамического факторов, т.е. одинаковому влиянию на кинетику превращения указанных факторов. Сравнение зависимостей, построенных как по фактическим, так и по приведенным значениям $\tau_{\text{фкп}}$ и $\tau_{\text{инк}}$ не выявило качественных различий.

Полученные обобщенные зависимости $\tau_{\text{фкп}} = f(\tau_{\text{инк}})$ для эвтектоидного фазового превращения в медных сплавах в целом подобны таковым для эвтектоидного превращения в железоуглеродистых сплавах [1] (таблица). Возможно, что указанные зависимости для одного типа фазовых превращений имеют в определенной степени универсальный характер для разных по химическому составу сплавов.

Таблица
Результаты статистической обработки экспериментальных данных для зависимостей времени фиксированного превращения от времени инкубационного периода

Тип фазового превращения	Линейное уравнение регрессии	Параметры корреляции	
		R	P
Выделение	$Y=1,204X+301,188$	0,042	0,61
Выделение*	$Y=0,195X+0,926$	0,343	0,65
Эвтектоидное	$Y=4,957X+20270$	0,192	0,99
Эвтектоидное'	$Y=3,281X+21920$	0,194	0,95
Эвтектоидное''	$Y=36,6X+7465$	0,406	0,99
Эвтектоидное*	$Y=0,328X+18,005$	0,242	0,99
Эвтектоидное'*	$Y=1,693X+7,857$	0,574	0,99

Эвтектоидное**	$Y=0,173X+22,928$	0,166	0,99
Обобщение результатов по ФП выделения и эвтектоидному ФП	$Y=5,048X+19370$	0,199	0,99
Обобщение результатов по ФП выделения и эвтектоидному ФП*	$Y=0,329X+18,739$	0,243	0,99
Эвтектоидное в сплавах Fe – С	$Y=3,611 \cdot X + 829,683$	0,655	0,99

Условные обозначения: ' – значения выше "носа" кривой; " – значения ниже "носа" кривой; * - приведенные значения.

Для интерпретации полученных результатов были проведены расчеты изменения кинетического фактора КФ (с учетом химического состава сплавов) и термодинамического фактора ТФ, включающего термодинамический фактор зародышеобразования $T\Phi_{обр.}$ и термодинамический фактор роста $T\Phi_{р.}$.

Скорость фазового превращения $V_{фп}$ зависит от КФ и ТФ следующим образом:

$$V_{фп} = v \cdot K\Phi \cdot T\Phi \quad (1)$$

Здесь v – частотный множитель, определяющий частоту эффективных тепловых колебаний.

Термодинамический фактор можно представить как сумму двух слагаемых: термодинамического фактора образования зародышей новой фазы $T\Phi_{обр.}$ и термодинамического фактора их роста $T\Phi_{р.}$:

$$\sum T\Phi = T\Phi_{обр.} + T\Phi_{р.} \quad (2)$$

$$T\Phi_{обр.} \approx \exp(-\Delta G_{з,кр}/kT) = \exp(-32 \cdot \gamma^3 / \Delta g_{мос} \cdot kT) \quad (3)$$

$$T\Phi_{р.} = 1 - \exp(-\Delta G_{акт}/RT), \quad (4)$$

где γ – удельная поверхностная энергия, Дж/см²;

$\Delta G_{з,кр}$ – свободная энергия образования зародыша критического размера, Дж;

$\Delta g_{тдс}$ – термодинамическая движущая сила, приходящаяся на единичный объем зародыша критического размера, Дж/см³;

$\Delta G_{акт}$ – энергия активации процесса роста, Дж/моль;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/к – постоянная Больцмана;

$R = 8,31$ Дж/моль·К – газовая постоянная.

Кинетический фактор зависит от температуры следующим образом:

$$K\Phi = \exp(-\Delta G_{акт.д.}/RT), \quad (5)$$

где $\Delta G_{\text{акт.д}}$ – энергия активации диффузии, Дж/моль

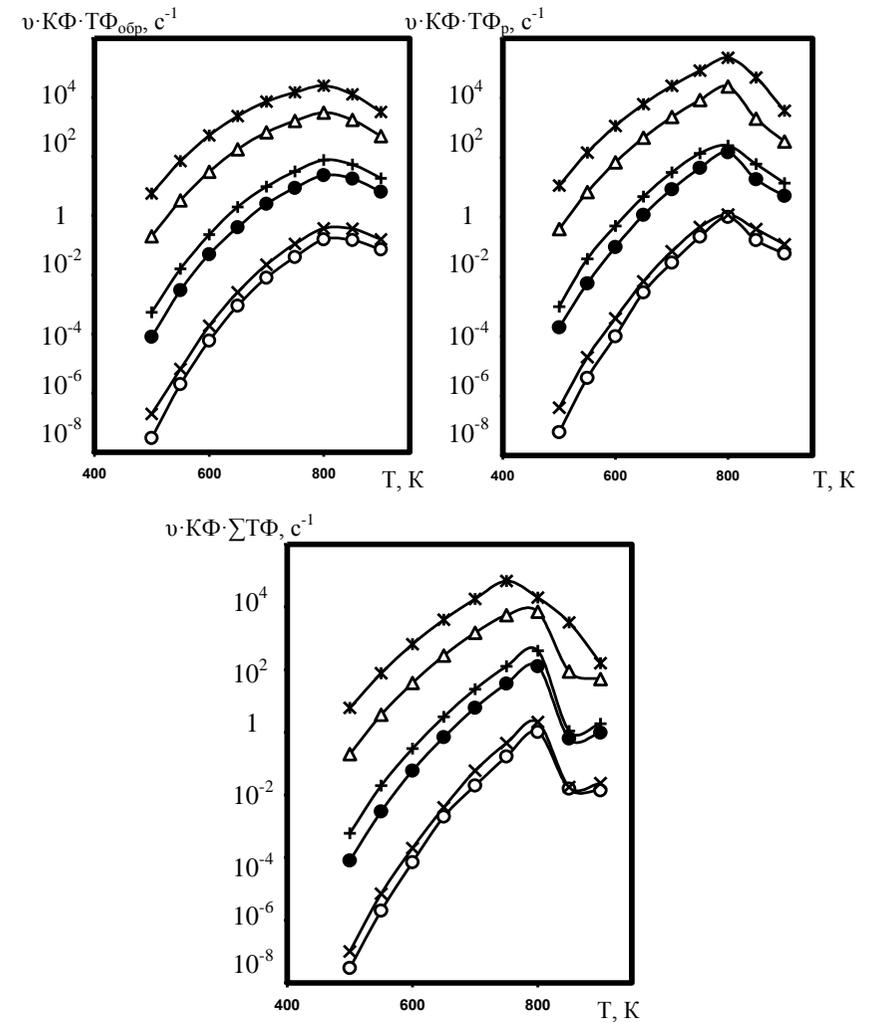


Рис. 4. Зависимость произведения кинетических и термодинамических факторов от температуры, как характеристика скорости фазового превращения (\circ – Cr, Δ – Sn, \times – Zn, $*$ – Be, \bullet – Al, $+$ – Ag). В скобках указаны основные легирующие добавки в медном сплаве.

Представленные на рис. 4 рассчитанные зависимости $v \cdot K_F \cdot T_F$ от температуры имеют ожидаемый экстремальный характер (максимум на кривой). Следовательно, изменение кинетических и термодинамических факторов от температуры, согласно уравнению, можно использовать для интерпретации полученных результатов.

Сравнение изменения термодинамических и кинетических факторов выше и ниже «носа» С-образной кривой показывает, что в верхней части кривой преобладает увеличение термодинамического фактора (\approx в 20 раз), а в нижней части – уменьшение кинетического фактора (в интервале $10^6 \div 10^9$ раз). Таким образом, в первом приближении различную интенсивность зависимости $\tau_{фкп}$ от $\tau_{инк}$ выше и ниже «носа» С-образной кривой, наблюдаемую в большинстве случаев, можно объяснить следующим образом. Более низкая интенсивность обсуждаемой зависимости для верхней части С-образной кривой связана с преобладающим влиянием в этом температурном интервале на кинетику фазовых превращений изменения термодинамического фактора; более высокая интенсивность для нижней части связана с преобладающим влиянием кинетического фактора при практически затухающем изменении термодинамического фактора.

Если зависимость времени фиксированного превращения $\tau_{фкп}$ от времени инкубационного периода $\tau_{инк}$ аппроксимировать уравнением $\tau_{фкп} = \alpha \tau_{инк}$, которое затем преобразовать для средних скоростей фазового превращения на стадиях фиксированного превращения $V_{фкп}$ и стадии инкубационного периода $V_{инк}$, то приходим к выражению:

$$V_{фкп} = (100/\alpha) \cdot V_{инк} \quad (6)$$

где α – коэффициент интенсивности зависимости $V_{фкп} = f(V_{инк})$.

Анализ выражения показывает, что при $\alpha < 100$ средняя скорость фазового превращения на стадии фиксированного превращения больше скорости фазового превращения на стадии инкубационного периода, что не является неожиданным. При $\alpha \approx 100$ $V_{фкп} \approx V_{инк}$ и при $\alpha > 100$ $V_{фкп} < V_{инк}$. Для верхней части изотермической диаграммы фазового превращения 9 значений α больше 100, 38 значений α меньше 100 и 2 значения α равны 100. Для нижней части – 15 значений α больше 100, 34 значения меньше 100 и 2 – равны 100. Полученные в работе значения α обеспечивают возможность всех трех указанных выше ситуаций. В связи с этим, вероятно, средняя скорость фазового превращения на стадии инкубационного периода может быть как меньше (обычно предполагаемый случай), так быть и равной и даже превосходить среднюю скорость фазового превращения на стадии

фиксированного превращения. Такое предположение нуждается, конечно, в дальнейшем исследовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что наблюдаемые зависимости времени фиксированного превращения $\tau_{\text{фкп}}$ и времени инкубационного периода $\tau_{\text{фкп}}$ для изотермических диаграмм сплавов на основе меди, легированных Al, Be, Cr, Ag, Co, Zn, Ni, Mn, Fe, Sn, имеют функциональный характер, а тип зависимостей является в основном возрастающим.

По изотермическим диаграммам эвтектодного превращения сплавов на основе меди установлено наличие трех типов интенсивности зависимости времени фиксированного превращения $\tau_{\text{фкп}}$ и времени инкубационного периода $\tau_{\text{фкп}}$ для верхней и нижней части С-образной кривой, причем преобладающим типом является большая интенсивность для нижней части указанной кривой.

Проведенные численные исследования параметров кинетики диффузии фазовых превращений для медных сплавов исследованных химических составов показали, что принятое выражение для описания скорости фазового превращения, как произведение кинетических и термодинамических факторов, достаточно корректно, так как качественно приводит к тому же характеру зависимостей, которые представлены на кинетических диаграммах в фазовом превращении;

Количественно подтверждается, что в верхней части С-образной кривой кинетику фазовых превращений определяет влияние изменения термодинамического фактора, а в нижней части – кинетического фактора.

Исходя из этих данных можно полагать, что меньшая интенсивность зависимости времени фиксированного превращения $\tau_{\text{фкп}}$ от времени инкубационного периода $\tau_{\text{инк}}$ для верхней части С-образной кривой определяется меньшим влиянием на кинетику кинетического фактора и преобладающим влиянием термодинамического фактора; в тоже время большая интенсивность зависимости для нижней части С-образной кривой связана, по-видимому, с определяющим влиянием кинетического фактора при затухании значений термодинамического фактора.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеренко И. В. Исследование параметров кинетики фазовых превращений в сталях. Магистерская выпускная работа (научн. Руководитель Гуль Ю. П.). – Дн-ск: НметАУ, 2008. – 54с.
2. Розенберг В. М., Дзуцев В. Т. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди: Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 326с.