

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ НАГРЕВЕ НА ОСНОВАНИИ КИНЕТИЧЕСКОГО И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФАКТОРОВ

Ю. П. Гуль, к.т.н., П. В. Кондратенко, студ.

Национальная металлургическая академия Украины,

Постановка задачи.

Скорость фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах определяется двумя основными факторами: кинетическим и термодинамическим. Для обоснования и расчетов изменения скорости превращений при нагреве необходимо знать температурные зависимости данных факторов.

Проведенный анализ состояния вопроса показывает, что в ряде источников приводятся выражения описывающие скорость процесса фазовых превращений на основе изменения термодинамического и кинетического факторов [1, 2].

Для структурных превращений, за исключением процесса первичной рекристаллизации, соответствующие выражения до появления работ [2, 3, 4] отсутствовали.

При этом существенно, что численных исследований соответствующих температурных зависимостей до сих пор не проводилось, а экспериментальные данные имеются в ограниченном объеме и трактуются без привлечения закономерностей изменения кинетического и термодинамического факторов.

Методика исследования.

Кинетический и термодинамический факторы описываются следующими уравнениями:

$$T\Phi_p = 1 - \exp^{-\frac{\Delta G_{гдс}^{\Phi П}}{RT}} \quad (1)$$

где $T\Phi_p$ – термодинамический фактор роста образовавшихся зародышей новой фазы; $\Delta G_{гдс}$ – термодинамическая движущая сила, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К; ΔT – степень перегрева (переохлаждения) относительно температуры фазового равновесия ($T_{фр}$)

$$T\Phi_{об.} = \frac{1}{r_{кр}^3} \cdot \exp^{-\frac{\Delta G_{кр}^3}{kT}} \quad (2)$$

где $T\Phi_{об.}$ – термодинамический фактор роста образовавших зародышей новой фазы; $\Delta G_{кр}^3$ – энергия образования зародышей критического размера,

Дж; $k = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – температура, К; $r_{кр}$ – размер критического зародыша, способного к самопроизвольному росту, м

$$K\Phi = \nu \cdot \exp^{-\frac{\Delta G_{акт}^I}{RT}} \quad (3)$$

где $K\Phi$ – кинетический фактор; $\Delta G_{акт}^I$ – энергия активации диффузии, Дж/моль; T – температура, К; ν – частотный фактор, который определяет частоту эффективных тепловых колебаний, с помощью которых атомы преодолевают энергетические барьеры в процессе ФП

Расчет зависимостей по приведенным выше уравнениям проводим в интервалах:

интервал температур 300 – 1600 К; $\Delta G_{акт}^I = 20 - 300$ кДж/моль; $\Delta G_{ТДС}^{ФП} = 116 - 986$ Дж/моль; $\Delta G_{ТДС}^{СП} = 10 - 10000$ Дж/моль.

Результаты исследования.

Кинетический фактор ($K\Phi$) определяет скорость теплового движения атомов, которое приводит в определенных условиях к переходу старой фазы в новую. Он назван так из-за того что включает в себя фактор времени ν – частоту тепловых колебаний атомов. Кинетический фактор также содержит

термодинамический множитель $\exp^{-\frac{\Delta G_{акт}^I}{RT}}$, который характеризует термодинамическую вероятность преодоления атомами старой фазы энергетического барьера величиной $\Delta G_{акт}^I$ для перехода в новую фазу.

Главным отличием фазовых превращений от структурных является то, что для возникновения термодинамического стимула ($\Delta G_{ТДС}$) фазовых превращений необходима некоторая степень перегрева или переохлаждения относительно температуры фазового равновесия, а для структурных превращений $\Delta G_{ТДС}^{СП}$ потенциально имеется в объекте, если морфология его структуры является неравновесной, что обеспечивается предварительной обработкой. Для структурных превращений нагрев обеспечивает кинетические условия для реализации термодинамической движущей силы, но не возникновение $\Delta G_{ТДС}^{СП}$.

Уравнение для температурной зависимости термодинамического фактора (Φ) структурных превращений аналогично уравнению (1) с заменой $\Delta G_{ТДС}^{ФП}$ (ΔT) на $\Delta G_{ТДС}^{СП}$ с учетом указанных выше особенностей возникновения $\Delta G_{ТДС}$ для фазовых и структурных превращений.

Уравнение для температурной зависимости $K\Phi$ структурных превращений аналогично уравнению (3). Отличие заключается только в том, что для структурных превращений указанная зависимость значима для влияния на скорость структурных превращений во всем заданном интервале температур от комнатной до температуры начала изотермической выдержки, а для фазовых превращений в указанном выше смысле “работает” только та часть зависимости, которая выше температуры фазового равновесия.

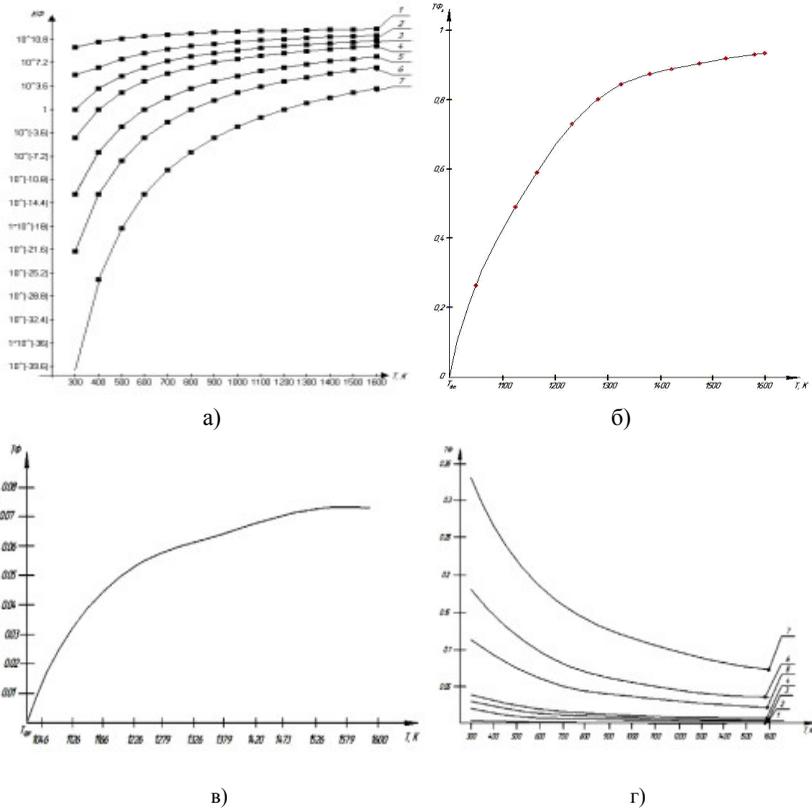


Рис. 1. Температурные зависимости термодинамического и кинетического факторов структурных и фазовых превращений при нагребе
 а – K_{Φ} при $\Delta G_{акт.}^D = 20$ кДж/моль (1) - $\Delta G_{акт.}^D = 300$ кДж/моль (7);
 б - $T_{\Phi}_{обр.}$ с перегревом выше температуры фазового равновесия;
 в - $T_{\Phi}_{р.}$ с перегревом выше температуры фазового равновесия;
 г - T_{Φ} структурных превращений при $\Delta G_{ТДС} = 25$ Дж/моль (1) - $\Delta G_{ТДС} = 1$ кДж/моль (7)

На рисунке 1 представлены типовые результаты проведенного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Значения кинетического фактора с ростом температуры как для фазовых, так и для структурных превращений увеличивается по затухающей зависимости (закону “гиперболической” экспоненты). При этом, чем ниже энергия активации диффузии, тем переход к выраженному “затуханию” начинается при более низких температурах. Последнее означает, в частности,

что при прочих равных условиях с повышением значений температур фазового равновесия должен уменьшаться вклад кинетического фактора в увеличение скорости фазовых превращений с ростом температуры.

2. Термодинамические факторы фазовых превращений с ростом температуры выше температуры фазового равновесия также увеличиваются по затухающей зависимости, а термодинамический фактор структурных превращений с ростом температуры уменьшается, причем тем заметнее, чем больше значения термодинамической движущей силы этих превращений.

3. Так как скорость фазовых и структурных превращений определяется произведением кинетического и термодинамического факторов, то с учетом результатов, приведенных в пунктах 1 и 2, скорость рассматриваемых превращений с повышением температуры в принципе не может постоянно расти по закону экспоненты. Существующие утверждения, даже в учебной литературе [например, 5, 6, 7], нуждаются в корректировке.

4. Полученные данные уже сейчас могут иметь практическое значение. Например, для структурных превращений значение $\Delta G_{ТДС}^{СП}$, кроме отмеченных выше причин, может уменьшаться и в процессе нагрева до температуры изотермической выдержки и в процессе такой выдержки. Поэтому для режимов термической обработки с использованием структурных превращений следует рекомендовать скоростные нагревы до температур выдержки, а саму выдержку делать неизотермической с повышением температуры. Эффективность такого подхода показана в работе [4].

5. Полученные результаты после их конкретизации для различных металлов и сплавов предназначены для расчета и обоснования оптимальных режимов термической обработки и разработки программного обеспечения систем управления процессами термической обработки.

Список использованных источников:

1. Дж. Кристиан Теория превращений в металлах и сплавах. Т. 1: Термодинамика и общая кинетическая теория: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978.
2. Гуль Ю. П. Конспект лекций по дисциплине «Теоретические основы технологических процессов». – Днепропетровск: НМетАУ, 2012.
3. Гуль Ю. П., Цуран В. Н. Влияние 1680ε коэффициента формы частиц избыточной фазы в гетерофазных сплавах на термодинамический стимул процесса сфероидизации частиц // Сб. науч. Тр. Стародубовские чтения. – Днепропетровск: ПГАСА, 2006. С. 78 – 83.
4. Гуль Ю.П., Соболенко М.А., Ивченко А.В. Коплексная интенсификация сфероидизирующего отжига низкоуглеродистых сталей для холодной высадки // Сталь 2012. №6. С. 44 – 47.
5. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. Изд. 4-е – М.: Металлургия, 1986.
6. Мозберг Р. К. Материаловедение. Учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. М.: Высш. шк. , 1991.
7. М. Е. Блантер Фазовые превращения при термической обработке стали. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962.