

О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, Л.Г.Тубольцев, А.П.Сухой

ЗАВИСИМОСТЬ РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Показано, что непрерывное охлаждение из высокотемпературной области способствует ускоренному росту зародышей низкотемпературной фазы, образующихся выше T_0 , и действует угнетающе на зародыши, образующиеся ниже T_0 .

Основным заданием сталеплавильного передела является обеспечение поставки качественной стали с заданным химическим составом и необходимым уровнем качества по неметаллическим включениям. В этом случае жидкий передел чугуна и стали становится начальным звеном формирования и прогнозирования качества готовой металлопродукции, расхода металла и себестоимости продукции. Известно, что при обработке чугуна кислородом в конвертере достичь содержания углерода в стали менее 0,02% не удастся. Возможно, это является следствием существования в расплаве высокотемпературной фазы остаточных объемов высокоуглеродистой низкотемпературной фазы (цементита), удаление которой кислородом оказывается невозможным в силу достижения этими объемами термодинамического равновесия с жидкостью.

Точка зрения о том, что в металлах и сплавах на их основе условия для образования зародышей низкотемпературной фазы в объеме высокотемпературной могут складываться независимо от температуры последней, в настоящее время возражений практически не вызывает. И в то же время в большинстве случаев считается, что к последующему росту способны только те из зародышей, которые образовались при температурах переохлаждения относительно критической температуры T_0 данного фазового превращения, те же из зародышей, которые образовались при температурах выше T_0 , должны снова раствориться [1]. Вместе с этим известны предположения [1–3] и о том, что фазовые превращения при охлаждении могут развиваться и на основе зародышей низкотемпературной фазы, образующихся в температурной области стабильного существования высокотемпературной фазы. Однако, достаточными доказательствами такие предположения не были подкреплены.

В пользу вывода о возможности стабильного сосуществования вновь образующихся зародышей или остаточных объемов низкотемпературной фазы в высокотемпературной фазе в области термодинамически устойчивого ее состояния могут свидетельствовать некоторые, не имевшие до настоящего времени приемлемого толкования, результаты экспериментальных исследований. Так, например, было установлено, что при распаде аустенита, полученного после повторного нагрева, число центров превращений почти на порядок превышает число выявленных при превраще-

ниях аустенита непосредственно после кристаллизации стали [4]. У многих материалов после многократных фильтраций жидкости достигается почти постоянное число формирующихся центров кристаллизации, на которое дополнительные меры по устранению возможных мест образования зародышей влияния уже не оказывают [5]. При достаточно быстром охлаждении низкоуглеродистых сталей до температуры ниже A_1 эвтектоидный распад аустенита происходит без предварительного выделения избыточного феррита [6]. Все это может свидетельствовать о наличии значительного количества зародышей или остаточных объемов низкотемпературной фазы уже в высокотемпературной области, которые могут служить центрами кристаллизации или твердообразных превращений при последующем охлаждении стали и других материалов.

В последнее время получены доказательства [7] того, что зародыши низкотемпературной фазы, образовавшиеся выше T_0 , не растворяются. Они только в зависимости от полученного непосредственно при формировании размера должны либо подрастать, либо уменьшаться до одного и того же стабильного размера, и в таком состоянии могут находиться бесконечно долго в термодинамическом равновесии с высокотемпературной фазой при температурах ее равновесного состояния. Более того, было установлено, что и растворение остаточных объемов низкотемпературной фазы при нагреве может развиваться лишь до достижения этими объемами некоторого размера, при котором они приобретают устойчивость и также могут сосуществовать в равновесии с высокотемпературной фазой. Достигается это, как и при росте или растворении низкотемпературной фазы ниже T_0 , вследствие различия знаков энергетических процессов, сопровождающих изменение размеров остаточных объемов низкотемпературной фазы при нагреве, а также зародышей этой же фазы, образовавшихся при температурах равновесия высокотемпературной. Подобное различие знаков может приводить к тому, что при преодолении размера остаточного объема или зародыша определенного значения знак результирующего значения энергетических процессов изменится на противоположный, а это недопустимо с термодинамической точки зрения. При нагреве могут развиваться только такие физические процессы, при которых энергия в виде теплоты поглощается, и не могут при которых теплота выделяется.

Приведенные выше данные послужили основанием для предположения о возможности не только массового поступления зародышей низкотемпературной фазы из высокотемпературной области, но и существенно отличия условий их последующего развития от тех, которые должны наблюдаться для зародышей, образующихся ниже T_0 . Проверку этого предположения выполняли исходя из того, что скорость роста центров фазовых превращений прямо пропорциональна скорости теплоотвода только в том случае, если их температура, включая и температуру окружающего их фронта превращения, сохраняется равной T_0 [8].

Влияние температуры образования зародышей низкотемпературной фазы на их способность к развитию в условиях непрерывного охлаждения на первом этапе исследовали, исходя из предположения, что в исходном состоянии анализируемая система представляет собой квадратный в поперечном сечении стержень со стороной квадрата, равной единице, и длиной l . Если еще допустить, что численно и теплоемкость c материала системы, и удельное количество теплоты, выделяющейся при фазовом превращении материала этой системы, равны единице, то при выбранной геометрической форме изменения количества теплоты в каждом из поперечных сечений системы численно будут равны изменениям температуры в градусах Цельсия в этих же сечениях.

У выбранной для анализа стержнеподобной системы контакт с внешней теплоотводящей средой имеет только одна из торцевых поверхностей; другая торцевая поверхность, а также боковые поверхности стержня – тепло изолированы.

Оценку способности к развитию в условиях непрерывного охлаждения удобнее сначала выполнить для тех зародышей низкотемпературной фазы, которые образуются в температурном интервале термодинамически устойчивого существования высокотемпературной фазы. Предположим, что один из таких зародышей занимает теплоизолированную торцевую поверхность системы, а исходная высокотемпературная фаза остальную ее длину. В высокотемпературной области такой зародыш расти не может. Поэтому его температура должна пассивно следовать за температурными изменениями высокотемпературной фазы. Так что при достижении зародышем температуры T_0 , а поверхностью системы T_1 ее переохлаждение относительно температуры зародыша равняется длине отрезка T_0T_1 (рис. 1). При этом распределение температуры по длине стержнеподобной системы в этот момент будет характеризовать линия aT_1 (точка a находится на горизонтали T_0).

В момент достижения температуры T_0 межфазная граница отделяющая зародыш низкотемпературной фазы от исходной высокотемпературной фазы трансформируется во фронт фазового превращения, благодаря чему образовавшийся в высокотемпературной области зародыш приобретает способность к росту. При этом скорость, с которой зародыш начинает расти в момент приобретения температуры T_0 , определяется воздействием непосредственно того градиента температур, который имел место в данный момент, а именно:

$$\text{grad}T = \frac{T_0T_1}{l} \quad (1)$$

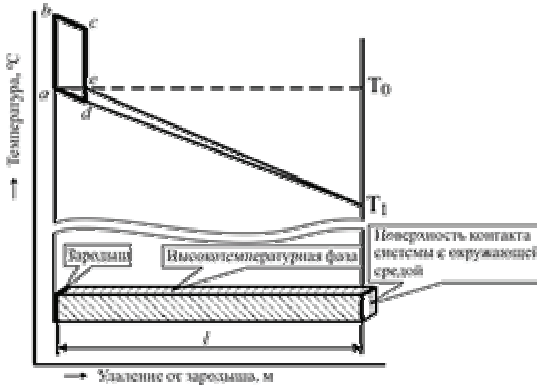


Рис. 1. Схема распределения высвобождающейся теплоты превращения при росте зародыша низкотемпературной фазы, образовавшегося выше T_0 .

Одновременно с начавшимся ростом, то есть началом превращения высокотемпера-

турной фазы в низкотемпературную начинается и процесс выделения теплоты фазового превращения. Высвобождающаяся теплота превращения может отогреть тот объем исходной фазы, в котором произошло превращение. Величину отогрева $\Delta T_{пр}$, то есть теплового эффекта фазового превращения, можно определить с помощью предложенного Тамманом [9] уравнения:

$$\Delta T_{пр} = \frac{q}{c} \quad (2)$$

где q — удельная теплота фазового превращения;
 c — теплоемкость.

При превращении единичного объема исходной фазы величину отогрева от температуры T_0 на рис. 1 отражает отрезок ab , так что в нашем случае $\Delta T_{пр} = ab$. Если же фазовое превращение продвинулось вдоль стержня до положения, характеризуемого точкой e , то количество выделившейся при этом теплоты фазового превращения на рис. 1 должна отражать площадь параллелограмма $abcd$.

Но в испытываем фазовое превращение объеме может сохраняться только та часть теплоты превращения (площадь треугольника aed), которая была израсходована на повышение температуры этого объема до T_0 , так как при превышении этой температуры должно было бы происходить обратное превращение низкотемпературной фазы в высокотемпературную. Вторая часть теплоты превращения (площадь треугольника deT_1) расходуется на отогрев еще не испытывшего превращения объема исходной фазы в пределах анализируемой стержнеподобной системы так, чтобы в этом объеме в связи с продвинувшимся до e фронтом превращения установилось новое распределение температуры, характеризующееся линией eT_1 . И только остающаяся после этого часть теплоты превращения может быть отведена за пределы системы в окружающую среду. Поэтому оче-

видно, что отвод теплоты из системы за счет выделяющейся теплоты превращения возможен только при условии, что общее ее количество будет превышать величину, которая необходима для отопления системы в связи с продвигающимся фронтом превращения. А так как на рис.1 общее количество теплоты превращения, расходуемой на отопление системы при продвижении фронта превращения на ae отражает площадь треугольника aeT_1 , то названное условие может быть записано в виде неравенства:

$$S_{aeT_1} < S_{abcd}$$

$$\text{Но } S_{aeT_1} = \frac{1}{2} ae \cdot T_0 T_1, \text{ а } S_{abcd} = ab \cdot ae, \text{ где } ab = \Delta T_{np} = \frac{q}{c}.$$

Поэтому приведенное неравенство можно переписать и в следующем виде:

$$\frac{1}{2} ae \cdot T_0 T_1 < \frac{q}{c} \cdot ae, \text{ откуда}$$

$$T_0 T_1 < 2 \frac{q}{c} \quad (3)$$

Неравенство (3) указывает на то, что при развитии фазового превращения в стержнеподобной системе количество теплоты превращения для одновременного отопления системы и для отвода ее за пределы системы, в соответствии с диктуемыми внешней средой условиями, может быть достаточным только в том случае, если переохлаждение контактирующей с внешней средой поверхности системы относительно температуры зародыша, равной T_0 , не превышает величины удвоенного теплового эффекта превращения.

Если условие (3) не соблюдается, то есть

$$T_0 T_1 \geq 2 \frac{q}{c}, \quad (3a)$$

то к отводу за пределы системы должна привлекаться ранее аккумулярованная в ней теплота. Но при этом температура зародыша равной T_0 оставаться уже не может. Начавшееся в результате этого понижение температуры зародыша должно сопровождаться соответствующим понижением скорости его роста вплоть до полной остановки превращения.

Очевидно, условие (3) должно быть справедливым для случаев не только при постоянстве температуры переохлаждения поверхности относительно T_0 , но и при ее непрерывном изменении.

Переходя к рассмотрению способности к росту зародышей низкотемпературной фазы, образующихся при температурах более низких, чем T_0 , предположим, что это произошло при температуре T_2 (рис. 2). При этом

исходную скорость охлаждения системы принимаем такой же, какая была предложена при рассмотрении роста зародыша, образовавшегося в высокотемпературной области (рис. 1). Поэтому переохлаждение T_2T_3 (рис. 2) температуры поверхности системы T_3 относительно температуры T_2 образования и начала роста зародыша по абсолютной величине равна переохлаждению T_0T_1 (рис. 1).

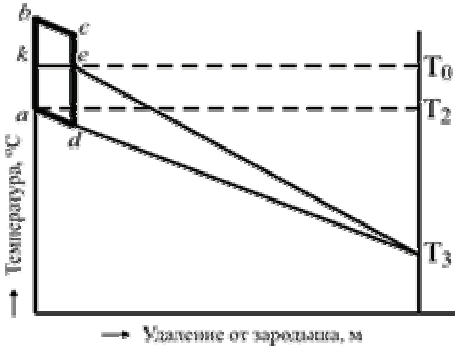


Рис. 2. Схема предполагаемого распределения теплоты превращения, выделяющейся при росте зародыша, образовавшегося ниже T_0 .

Условием, обеспечивающим зародышу, образовавшемуся ниже T_0 , возможность реагирования на повышающуюся скорость теплоотвода прямо про-

порциональным повышением скорости роста и в настоящем случае является равенство его температуры критической температуре превращения. Поэтому способность зародыша к поступательному росту в данном случае может быть приобретена только при его предварительном отопреве до T_0 . Достаточно же это может быть только за счет выделяющейся теплоты фазового превращения.

В момент образования зародыша распределения температуры по длине стержнеподобной системы на рис.2 характеризует линия aT_2 . Поэтому можно было бы предположить, что условием, достаточным для достижения зародышем температуры T_0 и его последующего развития наравне с зародышами, образовавшимися выше T_0 , является превышение количества теплоты превращения, выделившейся при росте до положения e зародыша, образовавшегося при температуре ниже T_0 , над ее количеством, необходимым для отопления системы до распределения температуры перед фронтом превращения, характеризуемого линией eT_3 . Формально это условие, применительно к рис.2, может быть записано в следующем виде:

$$S_{abcd} > S_{akeT_3}, \quad (4)$$

где S_{akeT_3} — площадь четырехугольника $akeT_3$, характеризующая количество теплоты расходуемой на отопрев системы.

Но условие (4) не учитывает того, что при исходной пониженной температуре зародыша должна быть понижена и скорость его роста. Поэтому

с учетом только этого факта для того, чтобы была реализована возможность достижения T_0 , превышение S_{abcd} должно быть существенным, или:

$$S_{abcd} \gg S_{akeT_3}.$$

Это позволяет заключить, что при температуре образования зародыша ниже T_0 возможность его роста, с выделением количества теплоты превращения, превышающим количество отводимой из системы, может быть реализована при небольших переохлаждениях T_3 относительно температуры T_2 зародыша.

Помимо изложенного выше, при сопоставлении влияния температуры образования зародышей низкотемпературной фазы на их способность к росту необходимо учитывать еще один аспект. В настоящей работе способность к росту оценивали применительно к условиям развития превращения в одномерной системе. В реальных условиях рост зародышей происходит в трехмерных системах, объемы которых на многие порядки превышают объемы, полученные зародышами при образовании. В таких условиях количество теплоты, высвобождающейся при начинающемся росте зародышей на сопоставимые порядки меньше тех количеств, которые отводятся из системы при таких скоростях охлаждения, которые реализуются, например, при построении термокинетических диаграмм. Очевидно, такие количества теплоты не в состоянии оказать существенное влияние на скорость охлаждения системы, и ее среднемассовая температура продолжает понижаться. Но поступившие из высокотемпературной области с температурой T_0 зародыши низкотемпературной фазы продолжают удерживать эту температуру, понижение же температуры окружающей их матрицы только способствует повышению скорости их роста. Но в то время, как скорость отвода теплоты из системы остается постоянной (в условиях помещения системы в низкотемпературную среду скорость теплоотвода со временем даже понижается) скорость высвобождения теплоты превращения при увеличении объема центров превращения возрастает в кубической прогрессии. Это приводит к тому, что на определенном этапе достигается баланс количества высвобождающейся в системе и отводимой за ее пределы теплоты, после чего развитие фазового превращения становится стационарным.

В отличие от поступающих из высокотемпературной области на скорость роста образующихся ниже T_0 зародышей непрерывное охлаждение может действовать только угнетающе. Поэтому за исключением, может быть, самых низких скоростей теплоотвода, развитие центров фазовых превращений, формирующихся на основе зародышей низкотемпературной фазы, образующихся при температурах ниже критической температуры данного фазового превращения, представляется практически не реализуемым.

1. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
2. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. – Ленинград: Наука, 1972. – 424 с.
3. *Стеценко В.Ю., Марукевич Е.И.* О зарождении при затвердевании металлов. // *Металлургия машиностроения*. – 2007. – №1. – С. 32 – 37.
4. Бунин К.І., Євсюков М.Ф., Притоманова М.І. Про стійкість аустеніту заевтектонічних сталей. // *Доповіді АН УРСР*. – 1968. – № 10. – С.947.
5. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости. – Киев: Изд-во АН УССР, 1956. – 568 с.
6. Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Сухой А.П. Новые данные о возможности существования зародышей низкотемпературной фазы при температурах области стабильного существования высокотемпературной фазы. // *Строительство, материаловедение, машиностроение*. Вып.22, ч.2. – Днепропетровск: ПГАСА, 2003. – 80–82.
7. *Анализ термодинамических условий образования зародышей и развития фазовых превращений при охлаждении и нагреве.* / О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, А.П.Сухой, и др. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. Сб.научных тр. ИЧМ. – Днепропетровск. – Вып. 11. – 2005. – С.155–165.
8. *Сидоренко О.Г., Федорова И.П., Сухой А.П.* Методика исследования фазовых превращений, обеспечивающая возможность оценки соответствия результатов исследования закону сохранения энергии. // *Новейшие материалы и технологии в металлургии*. – 2005. – №2. – С. 83–87.
9. *Г.Тамман.* Металлография. – Ленинград: Ленхимсектор, 1931. – 446 с.

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