

УДК 669.536.42

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. Я. СУХАРЕВСКИЙ, А. М. ГАВРИШ

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 25 X 1972)

В ряде случаев при мартенситных превращениях удается наблюдать ясно выраженную изотермическую кинетику, которая может определяться двумя механизмами:

1) при каждой температуре в интервале превращения практически одновременно возникают все способные к росту зародыши новой фазы, которые затем сравнительно медленно **растут**, достигая предельных при данной температуре размеров;

2) при каждой данной температуре зародыши новой фазы очень быстро достигают предельных размеров, но образование способных к росту зародышей растянуто во времени.

В случае действия первого механизма расчет, проведенный в работе (1) с использованием представлений о дислокационном механизме мартенситного превращения, показал, что кинетика превращения описывается формулой

$$[C(t) - C_{\infty}](C_0 - C_{\infty})^{-1} = \exp[-q(t - t_0)], \quad (1)$$

где $C_0 = C|_{t=0}$ и $C_{\infty} = C|_{t \rightarrow \infty}$. Коэффициент q в (1) определяется дефектами кристаллической структуры, которые влияют на скорость роста зародыша новой фазы:

$$q = 2\mu B\rho^{-1} \exp(-U/kT), \quad (2)$$

где μ — коэффициент, связанный с упругими свойствами кристалла и скачком объема при переходе, B — константа, ρ — плотность дефектов.

В работе (1) рассматривается ситуация, в которой указанный выше механизм, по-видимому, осуществляется.

Исследование проводилось на образцах ZrO_2 , полученных путем разложения оксихлорида циркония. Если разложение проводить при сравнительно низких температурах ($\sim 700^\circ - 800^\circ K$), то продуктом разложения является метастабильная тетрагональная β' -фаза, которая при нагреве переходит в стабильную моноклинную α -фазу ZrO_2 .

Было обнаружено, что мартенситное превращение $\beta' \rightarrow \alpha$ происходит не только при нагреве, но и при охлаждении, если только образец перед охлаждением был нагрет до температур, превышающих $875^\circ - 925^\circ K$. При этом с увеличением продолжительности указанной предварительной термической обработки скорость $\beta' \rightarrow \alpha$ превращения возрастала вплоть до перехода от ограниченной изотермической кинетики к «атермической». Наблюдаемое явление в соответствии с изложенными выше соображениями связывается с уменьшением в процессе термообработки плотности дефектов структуры ρ , ответственных за торможение $\beta' \rightarrow \alpha$ перехода.

Не исключено, что в случае $\beta' \rightarrow \alpha$ превращения образцов, отжиг которых в интервале $875^\circ - 925^\circ K$ был сравнительно кратковременным, скорость роста зародышей является фактором, ограничивающим скорость перехода. При этом следует предположить, что в весьма дефектных

образцах ZrO_2 , полученных путем разложения оксихлорида циркония, вероятность образования зародышей новой фазы столь велика, что все зародыши возникают практически одновременно.

Рассмотрим случай, когда кинетика определяется вторым механизмом. Связанное с возникновением зародыша объемом V изменение термодинамического потенциала системы $(^2)$

$$\Delta\Phi(V) = V\Delta\phi + \lambda V^{2/3} + \mu V^{1+\varepsilon}, \quad (3)$$

где $\Delta\phi$ — разность удельных термодинамических потенциалов фаз, λ пропорциональна межфазному поверхностному натяжению, а третье слагаемое при $\varepsilon > 0$ учитывает упругие искажения при переходе, связанные со скачком объема.

Функция (3) при достаточном удалении от T_0 (температуры истинного аллотропного перехода) имеет два экстремума: максимум при $V'(T)$, которому соответствует наименьший способный к росту зародыш, и минимум при $V''(T)$ — предельный размер зародыша при данной температуре. Способный к развитию зародыш новой фазы появляется впервые при температуре T^* такой, что $V'(T^*) = V''(T^*) = V^*$ (точка перегиба). T^* является, таким образом, квазиравновесной температурой начала фазового перехода. Положив $\varepsilon = 1$, получим

$$T_{\pm}^* \approx T_0 \left(1 \pm \frac{1}{Q} \cdot 8 \cdot 3^{-3/2} \lambda^{3/4} \mu^{1/4} \right), \quad (4)$$

где Q — теплота истинного аллотропического превращения, а знакам $\pm$ соответствуют переходы при нагреве и охлаждении. Этим отображается существование гистерезиса:

$$T_+^* - T_-^* = 16 \cdot 3^{-3/2} T_0 Q^{-1} \lambda^{3/4} \mu^{1/4}. \quad (5)$$

Объем истинного (квазиравновесного) критического зародыша и работа его образования определяются соотношениями

$$V^* = 3^{-3/2} \lambda^{3/4} \mu^{-3/4}, \quad \Delta\Phi(V^*) = 2\mu(V^*)^2. \quad (6)$$

Обозначим M — предельное число зародышей новой фазы в кристалле с объемом $\mathcal{V}$, m — число зародышей, образовавшихся к моменту времени t . Поскольку вероятность образования способных к росту зародышей пропорциональна $\exp[-\Delta\Phi(V')/kT]$, то число зародышей, возникающих за время Δt ,

$$\Delta m = \omega(M - m) \exp\left[-\frac{\Delta\Phi(V')}{kT}\right] \Delta t, \quad (7)$$

где ω — некоторый частотный множитель.

Полагая, что все образовавшиеся зародыши практически мгновенно достигают предельного при данной температуре объема V'' , интегрируя (7) и вводя обозначения $mV''/\mathcal{V} = C$, $m_0V''/\mathcal{V} = C_0$ и $MV''/\mathcal{V} = C_\infty$, получим соотношение (1), в котором

$$q = \omega \exp\left[-\frac{\Delta\Phi(V')}{kT}\right]. \quad (8)$$

Выясним характер изменения скорости перехода в зависимости от температуры. Найдем $\Delta\Phi(V')$, подставив в (3) меньший, соответствующий максимуму $\Delta\Phi$ корень уравнения

$$d\Delta\Phi/dV = \Delta\phi + 2/3 \lambda V^{-1/3} + 2\mu V = 0. \quad (9)$$

Графическое решение этого уравнения показано на схеме рис. 1; корнями являются абсциссы точек пересечения кривой $y = -2/3 \lambda V^{-1/3}$ (кривая a)

с прямыми $y = \Delta\Phi + 2\mu V$ (δ , ϵ , z). При $|T_{\pm}^* - T| \geq 0$ V' принимает малые значения и в уравнении (9) можно пренебречь последним слагаемым. В указанном приближении

$$V' \approx \left(-\frac{2\lambda}{3}\right)^3 (\Delta\Phi)^{-3}. \quad (10)$$

Приближенное значение $\Delta\Phi(V')$ (также пренебрегаем последним слагаемым)

$$\Delta\Phi(V') \approx \frac{4\lambda^3}{27} (\Delta\Phi)^{-2}. \quad (11)$$

Подставив (11) в (8) и дифференцируя по температуре, получим

$$\frac{dq}{dT} = q \frac{4\lambda^3 T_0^2}{27 Q^2 k} \frac{T_0 - 3T}{T^2 (T_0 - T)^3}. \quad (12)$$

При $\alpha \rightarrow \beta$ переходе (α — низкотемпературная моноклинная фаза) $3T > T > T_+^* > T_0$ и, следовательно, $dq/dT > 0$. В случае $\beta \rightarrow \alpha$ перехода

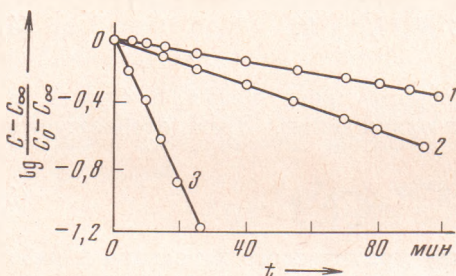


Рис. 1. Кинетика моноклинно-тетрагонального перехода предварительно обожженного при 1275° K образца двуокиси циркония. 1 — изотермическая выдержка при 1450° K, 2 — 1480° K, 3 — 1520° K

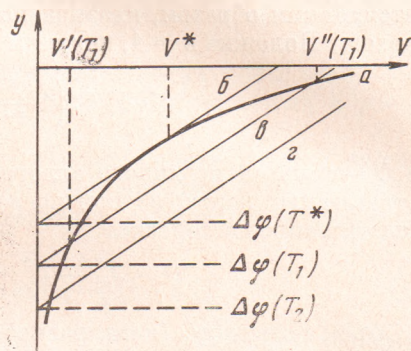


Рис. 2. Графическое решение уравнения (9). $T^* < T_1 < T_2$ (переход при нагреве), $T^* > T_1 > T_2$ (переход при охлаждении). Схема

$T < T_-^* < T_0$, так что $dq/dT < 0$ при $T > 1/3 T_0$. Таким образом, при умеренном переохлаждении скорость $\beta \rightarrow \alpha$ растет с понижением температуры вплоть до $T \approx 1/3 T_0$, а затем убывает.

Проведенный анализ, однако, справедлив при достаточном удалении от $T_{\pm}^*$ в связи с принятым приближением (10) для V' . Поэтому необходимо дополнительно рассмотреть ситуацию вблизи T^* .

Обозначим $V' = V^* - \delta V$, $T = T_-^* - \delta T$ при $\beta \rightarrow \alpha$ и $T = T_+^* + \delta T$ при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе (δV и δT положительны). Воспользовавшись разложением в ряды $\Delta\Phi(T)$ и V' по δT и δV соответственно и учитывая, что

$$\left. \frac{d\Delta\Phi}{dV} \right|_{V^*} = \left. \frac{d^2\Delta\Phi}{dV^2} \right|_{V^*} = 0,$$

найдем из (9)

$$\frac{\delta V}{V^*} = \frac{9}{2} \left[\frac{Q}{\lambda (V^*)^{-1/3}} \right]^{1/2} \left(\frac{\delta T}{T_0} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Аналогичным образом находим, исходя из (3),

$$\Delta\Phi(V') = \Delta\Phi(V^*) - \frac{Q}{T_0} V^* \left(1 - \frac{\delta V}{V^*} \right) \delta T. \quad (14)$$

Подставив (13) и (14) в (8) и учитывая (4) и (5), получим следующие зависимости:

$$\left. \frac{d \ln q}{d \delta T} \right|_{T^+} \approx \frac{2^{-5} Q^2}{k T_0^2} \frac{\Pi}{T_0} \left(1 - \frac{5}{8} \frac{\Pi}{T_0} \right), \quad (15)$$

$$\left. \frac{d \ln q}{d \delta T} \right|_{T^-} \approx \frac{2^{-5} Q^2}{k T_0^2} \frac{\Pi}{T_0} \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\Pi}{T_0} \right). \quad (16)$$

Из формул (15) и (16) видно, что скорость фазового перехода возрастает не только при перегреве, но и при переохлаждении, причем в последнем случае нарастание скорости идет быстрее.

Примером мартенситного превращения, в котором кинетика, по-видимому, контролируется вероятностью образования зародышей новой фазы, может служить фазовый переход между равновесными α -моноклинной и β -тетрагональной модификациями ZrO_2 (структуры β и метастабильной β' -фаз ZrO_2 идентичны).

Ранее нами было показано (^{1, 3}), что в случае этих «обычных» образцов ZrO_2 , а также образцов, полученных из оксихлорида циркония, но подвергнутых достаточно длительной предварительной термической обработке при температуре $\sim 1000^\circ K$, изотермическая кинетика полиморфного превращения также описывается соотношением (1) (рис. 2). Однако коэффициент q определяется здесь соотношением (8). Об этом свидетельствует прежде всего увеличение скорости образования новой фазы с понижением температуры при $\beta \rightarrow \alpha$ переходе, что противоречит соотношению (2) при $U = \text{const}$. Вероятно, в этих объектах плотность структурных несовершенств сравнительно мала, и они не ограничивают скорость роста зародыша. С другой стороны, в таких кристаллах, как можно предполагать, мала вероятность образования способных к росту зародышей новой фазы, так что кинетика полиморфного перехода контролируется скоростью зародышеобразования. Следующее из (15) и (16) различие скорости превращения при нагреве и охлаждении, действительно, наблюдается в эксперименте, однако оно, по крайней мере частично, может быть обусловлено неоднородностью образцов.

Можно констатировать, что представление об ограниченной скорости образования зародышей при очень быстром их росте до конечных при данной температуре размеров согласуется с экспериментально наблюдаемыми особенностями кинетики полиморфного превращения двуокиси циркония.

Физико-технический институт низких температур
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1972

Украинский научно-исследовательский
институт огнеупоров
Харьков

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Я. Сухаревский, Б. А. Алапин, А. М. Гавриш, Неорганические материалы, **1**, 9, 1537 (1965). ² Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, ДАН, **155**, 2, 438 (1964). ³ Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Б. Г. Алапин, в сборн. Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров, М., в. 9, 1968, стр. 5.