

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ІНФОРМАЦІЯ

ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ПОДВІЙНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ

Діаграми стану в основному допомагають металознавцям-практикам при створенні чи вдосконаленні технологічних процесів, дозволяють суттєво підвищити якість необхідної металевої продукції. Самі ж діаграми у цьому ракурсі мають обмежені можливості, бо часто зберігають залишкову метастабільність (наприклад, діаграма стану «залізо-вуглець», в якій замість графіту часто обмежуються метастабільністю цементитної фази). При цьому вважається, що процеси, які забезпечили певний графічний вигляд будь-якої подвійної системи, мали квазістатичний характер, тобто наближено відбувалися практично по законам рівноважної термодинаміки. Окрім цього, наявні подвійні діаграми стану побудовані зі знехтуванням факторів, котрі можуть максимально проявляти себе на мікроструктурному або навіть наноструктурному рівні, що суттєво впливає на кінцевий структурний стан. До такого роду факторів можна віднести наявність меж поділу термодинамічних систем зі своїми поверхневими вільними енергіями, а також різноманітних домішок, що кардинально впливає на характер процесів, передусім дифузійного плану [1–5].

До того ж, при визначенні рушійних сил фазових перетворень дослідники беруть кінцеві значення вільних енергій фаз, а цього ніяк не можна робити, бо реакції перетворень відбуваються безпосередньо у контактних зонах реагуючих фаз при збереженні вихідних температур в їхніх внутрішніх об'ємах.

Тепер конкретно щодо самих діаграм, які мають в системі «температура-хімічний елемент (або сполука)» набір похилих та прямих (паралельних осям концентрацій) ліній фігуративних точок, кожна з яких дає конкретну інформацію стосовно структурно-фазового стану у кожній такій точці. Необхідно сказати, що кількість фаз на лініях так званої рівноваги, не співпадає з кількістю рівноважних фаз, яка впливає із розв'язання термодинамічних рівнянь, оскільки останні є очікуваними альтернативними фазами, котрі залишаються по закінченні перетворення. Так, в точках на похилій лінії, що розділяє фази α та β в системі А-В, може існувати лише одна фаза (α чи β), незважаючи на те, що їхні хімічні потенціали однакові $\mu_{\alpha}(c^*) = \mu_{\beta}(c^*)$ (c^* – конкретна концентрація точки координати А (В)).

Всупереч більшості підручників, треба констатувати, що обидві фази разом існують тільки в процесі фазового перетворення, коли система перебуває в повністю нестабільному стані, тобто коли правило фаз Гіббса у вигляді $c = k - f + 1$ не працює.

Особливої уваги заслуговують випадки, коли при евтектичному (евтектоїдному) перетворенні можна спостерігати так звану квазіевтектичну (квазіевтектоїдну) структуру. Розглянемо з позиції попереднього твердження розпад аустеніту в інструментальній сталі У8 ($c_{\text{вугл}} = 0,8\%$). В навчальних підручниках чи посібниках стверджується, що при температурі 727 °С має місце реакція $\gamma_{0,8} \leftrightarrow \alpha_{0,02} + Fe_3C_{6,67}$. При цьому можна спостерігати появу квазіевтектоїду в температурному інтервалі нижче евтектоїдної точки між продовженнями ліній GS та ES.

На нашу думку це можна пояснити наступним чином. Розглянемо термостат, в якому здійснюється сходинкове охолодження за визначеною програмою. Тоді все буде відбуватися за ланцюжком подій на кожній сходинці (згідно Лавесу). Перелічимо ці процеси:

в аустенітній матриці утворюється колоїдний розчин, що складається з нанокластерів двох типів, які збагачені залізом чи вуглецем. А це приводить до невеличкого зменшення ентропії та повертає термодинамічний стан матриці до вихідного виду. Межі між кластерами при цьому відсутні;

якщо програмовано трішки переохолодити сплав, кластери збільшуватимуться у розмірах, що приводить до фрагментації будови системи з появою внутрішніх розмитих меж скоріше за усе з перехідною ґраткою. Ентропія у цьому випадку ще більше зменшується і з'являється деякий дуже малий концентраційний інтервал суміші кластерів («квазіевтектоїду»);

межі між збільшеними кластерами стають дислокаційними (або напівдислокаційними);

перехід до звичайних меж у фрагментів будови перетворює їх у доевтектоїдну або зевтектоїдну будову. Евтектоїдна складова буде збагачена вуглецем, в якій цементит набуває характер карбідної фази певного типу;

якщо межі у суміші є звичайними, то подальше охолодження за програмою потребує для здійснення перетворення суттєвих змін у характері структури відповідно діаграмам стану (троостит або сорбіт) і при цьому матимемо дві «проевтектоїдні» складові, а саме «проевтектоїдний» ферит чи цементит та сам евтектоїд, який збагачений чи збіднений вуглецем.

Розглянемо в чисто гіпотетичному плані перебіг подій, який може привести до утворення суміші «проевтектоїдний» ферит – пластинчастий евтектоїд, збагачений вуглецем у класичній евтектоїдній сталі (У8) при наявності «гомеопатично» активних домішок.

Спочатку на кластерному рівні в аустеніті формуються осередки, які збалансовані по енергетиці та напруженням (по Набарро). Зайвий ферит, що має в деяких частинах об'єму матриці близькі до рівноважних тетраедричні стики (~108°), перетворює їх у топологічні дефекти, котрі починають поглинати навколишнє середовище.

Типовим прикладом такої фізичної картини є перетворення заевтектичного алюмінієвого сплаву АЛ2 (силумін) в доевтектичний під впливом введення невеликої кількості домішки натрію або його солі NaF.

Список літератури

1. Гуляев А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. – М. : Оборонгиз, 1963. – 464 с.
2. Симс Ч.Т. *Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: В 2-х кн.* / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля ; пер. с англ. ; под ред. Р. Е. Шалина. – М. : *Металлургия*, 1995. – Кн. 1. – 384 с. ; Кн. 2. – 384 с.
3. Колачев Б. А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст] : учебн. Пособие для вузов* / Б. А. Калачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – Изд. 2-е, испр. и доп. – М. : *Металлургия*, 1981, 416 с.
4. Glotka A. Influence of alloying systems on the properties of single crystal nickel-based superalloys / A. Glotka, V. Ol'shanetskii// *International Journal of Materials Research*. – 2021. – Vol. 112, N 10. – P. 794–799. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8328>
5. Ольшанецкий В. Ю. Залежність критичних температур багатоконпонентних нікелевих сплавів від їх атомно-фазового стану / В. Ю. Ольшанецкий, О. А. Глотка // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2021. – № 2. – С. 83–85. DOI 10.15588/1607-6885-2021-3-14

Одержано 06.06.2022

© Ольшанецкий В. Ю.¹, Глотка О. А.², Кононенко Ю. І.³

¹ Д-р техн. наук, професор, зав. кафедри фізичного матеріалознавства,

² Канд. техн. наук, доцент кафедри фізичного матеріалознавства,

³ Старший викладач кафедри фізичного матеріалознавства;

Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна

Ol'shanetskii V., Glotka O., Kononenko Yu. Thermodynamic aspects of phase transformations in by-metallic systems

National University "Zaporizhzhia Polytechnic" Zaporizhzhia, Ukraine