

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Л. Н. Александров и Б. Я. Любов

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетики распада пересыщенных твердых растворов представляет серьезный практический и теоретический интерес. Важность этой области науки о металлах и сплавах заключается прежде всего в выяснении факторов, влияющих на течение процессов, которые имеют место при термической обработке, что позволяет выяснить возможность возникновения различных метастабильных состояний. С другой стороны, поскольку методы теоретического анализа протекания указанных процессов основаны на термодинамике неравновесных состояний и законах физической кинетики, этот круг вопросов интересен и с общезначимой точки зрения.

Термодинамика неравновесных состояний и физическая кинетика начали развиваться сравнительно недавно, и применение этих разделов теоретической физики к решению конкретных задач связано с рядом трудностей. Кроме того, существующая теория фазовых превращений создана применительно к процессам конденсации пара. Использование этой теории для анализа процессов кристаллизации из жидкого состояния, и особенно в целях выяснения характерных черт превращений в твердых металлах и сплавах, должно проводиться весьма осторожно. В результате описанного положения рассмотрению кинетики фазовых превращений в твердых телах посвящено относительно мало работ. К числу основных вопросов, которые здесь следует решить, относятся учет влияния напряжений, возникающих в ходе самого фазового превращения, а также влияния анизотропии среды на скорость появления и форму выделений новой фазы. В настоящем исследовании мы не учитываем особенностей кристаллического строения среды, в которой протекает фазовое превращение. Если исследуемый процесс происходит при достаточно высокой температуре, указанное допущение, по-видимому, справедливо.

Ограничимся рассмотрением кинетики распада пересыщенных твердых растворов. Ввиду большой сложности этих процессов и обилия влияющих на их течение факторов в каждой отдельной задаче мы исходим из расчетной схемы, учитывающей главные особенности рассматриваемого явления. При распаде пересыщенного двухкомпонентного твердого раствора новая фаза может отличаться от исходной типом решетки, составом или же тем и другим одновременно. Следовательно, в общем случае диффузионное перераспределение атомов растворенного вещества должно сочетаться с переходом атомов растворителя из одной модификации в другую или образованием нового химического соединения. Первый процесс связан с перемещением соответствующих атомов на расстояния, значительно

бóльшие межатомных, второй же сводится к перестройке решетки растворителя на границе раздела фаз. В нашем исследовании мы принимаем, что скорость распада пересыщенного твердого раствора в изотермических условиях определяется кинетикой того из необходимых для его осуществления простых процессов, который обеспечивает появление наименьшего количества новой фазы за данный промежуток времени и играет роль лимитирующего звена при этом превращении. В случае трехкомпонентной системы тормозящим фактором может оказаться диффузия третьего элемента. Кроме того, введение последнего, как будет видно ниже, в некоторых случаях изменяет тормозящий фактор процесса. Наш теоретический анализ мы будем иллюстрировать примерами, относящимися к процессам, протекающим при термической обработке углеродистой и легированной сталей. Ясно, что изложенные результаты могут быть использованы при изучении подобных процессов и в других металлических системах.

Для решения поставленной задачи последовательно рассмотрим кинетику фазовых превращений в одно-, двух- и трехкомпонентных системах.

Экспериментальные исследования указанных процессов проведены в работах школ Г. В. Курдюмова¹, С. С. Штейнберга², С. Т. Конобеевского.

II. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В однокомпонентной системе (например, металле, обладающем полиморфизмом) после охлаждения ниже области устойчивости высокотемпературной фазы возникают участки со структурой новой модификации.

В результате влияния термодинамических факторов эти участки, если они превосходят по величине некоторый критический размер, растут и, в конечном итоге, занимают весь объем системы³. (Участки, меньшие критических размеров, будем называть зародышами, а бóльшие — центрами новой фазы.) Таким образом, центры новой фазы устойчиво растут, а зародыши уменьшаются и должны исчезнуть. Однако в любой системе имеют место флуктуации, заключающиеся в локальном отклонении состояния системы от равновесия в сторону, противоположную термодинамической целесообразности. Наличие флуктуаций делает возможным дорастание зародышей до величин, соответствующей их устойчивому росту. Поскольку число зародышей малых размеров превосходит число зародышей большой величины, укрупнение их за счет флуктуаций вероятнее обратного процесса. Следовательно, рост зародышей является результатом систематического влияния термодинамических сил и флуктуационного изменения их размеров. В каждый момент изотермической выдержки t системы метастабильная фаза может быть охарактеризована распределением участков новой модификации по числу содержащихся в них атомов $Z(g, t)$ ^{4,5}

$$\frac{\partial Z(g, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left[D(g) b(g) \frac{\partial}{\partial g} \frac{Z(g, t)}{b(g)} \right], \quad (1)$$

где $D(g)$ — вероятность того, что к зародышу, содержащему g атомов, в единицу времени присоединится еще один атом; $b(g)$ — равновесное распределение зародышей по размерам, при котором в системе устанавливается детальное равновесие; $b(g)$ может быть найдено из соотношения

$$b(g) = N e^{-\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}},$$

где N — общее число атомов в системе, $\Delta\Phi(g)$ — изменение термодинами-

ческого потенциала системы при образовании в ней зародыша из g атомов⁶. Решение уравнения (1) при условиях, обычно принимаемых при изучении фазовых превращений после некоторого периода нестационарности⁷, позволяет найти скорость зарождения центров новой фазы, т. е. число зародышей, превращающихся в единицу времени в единице объема метастабильной фазы в центры:

$$I = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right), \quad (2)$$

или, как следует из работы⁸,

$$I = \frac{\alpha}{v_0} \left(\frac{RT}{h}\right) \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\omega}{kT}\right), \quad (3)$$

где

$$\omega = \frac{1}{3} \sigma S_{\text{кр}}, \quad S_{\text{кр}} = 4\pi q_{\text{кр}}^2, \quad q_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{\Delta F_0},$$

σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз, ΔF_0 — изменение свободной энергии при образовании единицы объема новой фазы, $q_{\text{кр}}$ — радиус критического зародыша, h — постоянная Планка, R — газовая постоянная, v_0 — удельный объем, α определяется характером структуры и меняется от 1 до 10 ($\frac{\alpha}{v_0} \approx 1 \text{ см}^3/\text{моль}$), u — энергия активации перехода атомов через границу раздела фаз.

Для характеристики процесса фазового превращения наряду со скоростью зарождения центров необходимо знать скорость их направленного роста. В случае^{9, 10} сферического центра радиуса q , полагая среднюю частоту колебаний атомов у границы раздела фаз $\omega = \omega_{\text{max}} = \frac{k\theta_D}{h}$ (θ_D — температура Дебая), а также принимая *) $T = \theta_D$, получаем

$$v = \frac{dq}{dt} = \frac{16\pi r_a^4 \Delta F_0}{9h} \left(1 - \frac{q_{\text{кр}}}{q}\right) \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \quad (4)$$

где r_a — радиус атома. Формула (4) справедлива при условии¹⁰

$$\left| \frac{\Delta F_0}{2kT} \left(1 - \frac{q_{\text{кр}}}{q}\right) \right| \ll 1. \quad (5)$$

При $q \rightarrow \infty$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{16\pi r_a^4 \Delta F_0}{9h} \exp\left(-\frac{u}{kT}\right). \quad (6)$$

Так как объем одного атома

$$\frac{4}{3} \pi r_a^3 = \frac{v_0}{N},$$

при плоской границе раздела фаз

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\Delta F_0}{\pi h r_a^2} \left(\frac{v_0}{N}\right)^2 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \quad (7)$$

где x — координата границы раздела фаз. При изучении кинетики изотермических превращений в однокомпонентных системах, как и в других случаях фазовых переходов, экспериментально обычно определяют вид кинетической кривой: зависимость объема новой фазы V от продолжитель-

*) Сделанные допущения упрощают расчеты, не меняя существенно вычисляемой величины скорости роста центра.

ности выдержки t . Если скорость зарождения I и роста dq/dt в функции от t и температуры известны, то аналитическое определение $V(t)$ является чисто математической задачей, решение которой при определенных допущениях получено А. Н. Колмогоровым¹¹.

Для кинетической кривой изотермического процесса имеет место

$$\frac{V(t)}{V_0} = 1 - \exp \left[- \int_0^t I(\tau) f(t-\tau) d\tau \right], \quad (8)$$

где V_0 — исходный объем, а $f(t)$ — объем центра новой фазы в момент t . Если считать зарождение центров стационарным, ограничиваясь случаем достаточно больших q , из (3) и (6), переходя к молярным величинам $U = Nu$ и $W = Nw$ (N — число Авогадро), получаем

$$\frac{V(t)}{V_0} = \eta = 1 - \exp \left[- \frac{\pi^4 d^{12} (\Delta F_0)^3 RT}{37 h^4} \exp \left(- \frac{W + 4U}{RT} \right) t^4 \right]. \quad (9)$$

Здесь $d = 2r_a$, η — доля превратившегося исходного объема. Из выражения (9) получим для времени превращения в части объема η

$$t_\eta = \frac{3h}{8\pi r_a^3 \Delta F_0} \left[- \frac{27 \ln(1-\eta) \Delta F_0 \cdot \alpha}{RT r_0} \right]^{1/4} \exp \left(\frac{1}{4} \frac{W + U}{RT} \right). \quad (10)$$

Таким образом, задав η , можно получить по формуле (10) t как функцию T .

III. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Скорость роста центра новой фазы при распаде пересыщенного твердого раствора неэвтектидного состава

При распаде пересыщенного двухкомпонентного твердого раствора фазовое превращение не может быть сведено, как это имело место в предыдущем случае, к перестройке решетки на границе, разделяющей фазы. Различие между составом исходного твердого раствора и составом выделяющейся фазы указывает, что для протекания процесса необходимо, кроме изменения решетки растворителя, диффузионное перераспределение растворенного компонента.

Обычно принимается, что скорость роста центра новой фазы определяется скоростью диффузии растворенного компонента. Это было использовано в работах Б. Я. Пинеса^{12,13}, К. Зипера^{14,15} и др. Однако возможны случаи, когда определяющим процессом является перестройка решетки растворителя. Рассмотрим указанное положение на примере распада аустенита углеродистой стали. Аустенит является твердым раствором типа внедрения высокотемпературной модификации железа $\text{Fe-}\gamma$, имеющим кубическую граноцентрированную решетку¹⁶. Подобный раствор углерода в объемноцентрированной низкотемпературной модификации $\text{Fe-}\alpha$ называется ферритом. Содержание углерода в аустените углеродистой стали в равновесном состоянии не превышает 1,7%. Растворимость углерода в $\text{Fe-}\alpha$ очень мала¹⁷. Важной структурной составляющей стали является цементит (карбид железа Fe_3C), имеющий ромбоэдрическую решетку и содержащий 6,67% С. Представление об областях устойчивости различных фазовых состояний стали дает участок диаграммы состояния системы железо — углерод, изображенный на рис. 1. Область устойчивости аустенита ограничена линиями GS и SE . Для практики термической обработки

стали важно изучение процессов распада переохлажденного аустенита в области температур ниже 723°C ¹⁸. Структура и состав фаз, возникающих при изотермическом распаде аустенита, существенно зависят от его исходного состава и степени переохлаждения. Мы ограничимся рассмотрением скорости роста центров новой фазы при изотермическом распаде аустенита в верхней области субкритических температур ($723-500^{\circ}\text{C}$).

Имея в виду выяснение физического механизма рассматриваемых явлений, будем изучать начальную стадию превращения, на протяжении которой центры новой фазы растут практически независимо. На более поздних стадиях процесса начинают сказываться такие факторы, как столкновение центров новой фазы друг с другом, изменение концентрации твердого раствора в результате его распада^{19,20} и т. п. Из рис. 1 видно, что при температуре 723°C и содержании углерода 0,8% на диаграмме состояния железо — углерод имеется эвтектоидная точка S . При изотермической выдержке переохлажденного аустенита эвтектоидного состава в верхней области субкритических температур он распадается на феррит и цементит, образуя своеобразную структуру, называемую перлитом и состоящую из перемежающихся пластинок феррита и цементита. Если исходная концентрация углерода в аустените меньше 0,8%, то

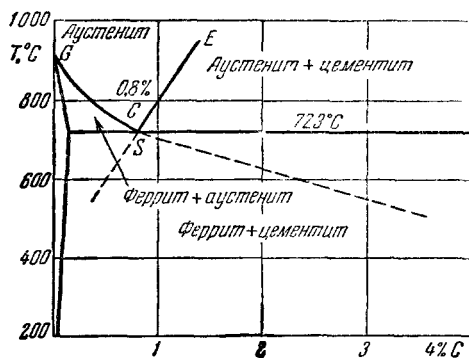


Рис. 1. Участок диаграммы состояния системы Fe—C.

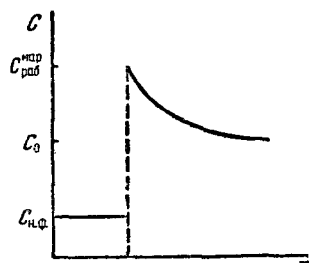


Рис. 2. Распределение концентраций перед фронтом растущего зерна при $C_0 < C_\infty$.

распад начинается с образования в переохлажденной фазе центров феррита, которые затем растут, сохраняя форму, близкую к сферической. По мере увеличения количества феррита концентрация углерода в оставшемся аустените увеличивается, приближаясь к эвтектоидной. После достижения последней протекает перлитное превращение. Таким образом, в результате распада аустенита доэвтектоидного состава получается структура, состоящая из зерен феррита, окруженных перлитом. Аналогично в результате распада аустенита заэвтектоидного состава появляются зерна карбида в перлитной матрице.

Рассмотрим рост ферритного центра в переохлажденном аустените доэвтектоидной концентрации. Если у внешней стороны поверхности ферритного центра во время его роста равновесная концентрация¹³

$$C_0 = C_\infty^f v_c \frac{2\sigma}{RT\bar{v}} \cong C_\infty^f \left(1 + v_c \frac{2\sigma}{RT\bar{v}}\right) \quad (11)$$

(C_∞ — концентрация растворенного компонента в старой фазе в случае равновесия обеих фаз, разделенных плоскостью, v_c — атомный объем растворенного компонента), то скорость процесса определяется скоростью диффузии углерода.

Следует отметить, что формула (11) не представляется полностью обоснованной. Необходимо дополнительное исследование условий равновесия

сосуществующих фаз с учетом особенностей термодинамики твердых растворов²¹. Для центров небольших размеров примем, что поле концентраций растворенного компонента в случае сферической симметрии задачи описывается уравнением

$$\Delta C = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = 0. \quad (12)$$

По мере удаления от поверхности центра концентрация углерода уменьшается, приближаясь к исходной C_0 (рис. 2). Внутри центра концентрация имеет равновесное для данной температуры значение $C_{н.ф}$. Ясно, что

$$(C_0 - C_{н.ф}) \frac{4}{3} \pi q^3 = 4\pi \int_0^{\infty} [C(q, t) - C_0] q^2 dq. \quad (13)$$

Можно показать, что в случае нестационарного распределения концентраций, описываемого уравнением

$$\Delta C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (14)$$

($D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ — коэффициент диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — энергия активации диффузии), условие (13) представляется в дифференциальной форме

$$(C_q - C_{н.ф}) \frac{dq}{dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=q}. \quad (15)$$

При стационарном распределении концентраций условие (15) можно использовать как приближенное при малых q и небольших пересыщениях.

Для нашего случая решение уравнения (12) имеет вид

$$C(r, t) = (C_q - C_0) \frac{q}{r} + C_0. \quad (16)$$

Подставив (16) в (15), получим

$$\frac{dq}{dt} = D \frac{C_q - C_0}{C_q - C_{н.ф}} \frac{1}{q}. \quad (17)$$

Если принять соотношение (14), то скорость роста центра новой фазы для малых q должна быть очень велика. С другой стороны, рост центра новой фазы (феррита), имеющего размеры, близкие к критическим, характеризуется относительно медленным изменением структуры растворителя (железа), так как термодинамическая выгодность перестройки решетки железа в этом интервале значений размеров центра очень незначительна. При росте центра на его поверхность из объема, занятого новой фазой, вытесняется избыток углерода. Вследствие малости центра углерод, откладывающийся у его поверхности, почти не меняет концентрацию растворенного вещества в этих местах. Можно считать поэтому, что на первом этапе роста центра концентрация растворенного компонента у его поверхности незначительно отличается от исходной (C_0). С другой стороны, если справедливо (14), то равновесная концентрация для таких центров относительно велика. Таким образом, в случае малых центров истинная концентрация у их поверхности меньше равновесного значения. На этом этапе роста центра углерод может накапливаться у его поверхности и скорость процесса определяется кинетикой перестройки решетки растворителя. По мере увеличения размеров центра скорость его роста возрастает и концентрация у внешней стороны поверхности раздела фаз приближается к C_0 . Наконец, достигается граничный размер центра $q_{гр}$, соответ-

ствующий равенству концентрации у поверхности центра C_0 . С этого момента вступает в свои права тормозящее влияние скорости диффузии растворенного вещества и скорость процесса определяется диффузией^{9,22}. Разумеется, в реальных условиях протекания процесса между различными периодами роста центра нет резкой границы. Переход от одного механизма роста к другому происходит постепенно и не может быть связан с каким-либо определенным его размером*). Из описанной схемы процесса следует, что рост участков новой фазы от размеров, позволяющих говорить о наличии данной структуры, до граничной величины q_{gr} можно описывать формулой (4). Значение q_{gr} соответствует равенству выражений (4) и (17) (рис. 3). В последнем выражении для упрощения расчетов будем считать $C'_0 = C_\infty$, что справедливо, если $v \frac{2\sigma}{RTq_{gr}} \ll 1$. В указанном приближении получаем

$$q_{gr} = \frac{27D_0h}{16\pi r_0^3 \Delta F_0} \frac{C_\infty - C_{н.ф}}{C_0 - C_{н.ф}} \exp\left(\frac{U - Q}{RT}\right) + \frac{2\sigma}{\Delta F_0}. \quad (18)$$

При рассмотрении выделения цементита из переохлажденного аустенита доэвтектоидного состава можно применить изложенную схему рассуждений, имея в виду, что q_{gr} в принципе может быть и меньше $q_{кр}$, т. е. наличие размеров центра, соответствующих лимитирующей роли перестроечного механизма, возможно, но не обязательно.

При $q \rightarrow \infty$ $C_q \rightarrow C_\infty$. При этом условие на поверхности центра принимает вид

$$C[q(t), t] = C_\infty. \quad (19)$$

Кроме того,

$$C(\infty, t) = C'_0. \quad (20)$$

В этом случае математические трудности решения задачи существенно уменьшаются, и можно получить решение нестационарного уравнения диффузии (14), для которого условие (15) является точным^{23,24}. Оказывается, что

$$C(r, t) = C_0 + (C_\infty - C_0) \frac{\frac{2\sqrt{Dt}}{r} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)}{\frac{1}{\beta} e^{-\beta^2} - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc} \beta}, \quad (21)$$

где

$$\operatorname{erfc} \beta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\beta}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1 - \operatorname{erf} \beta.$$

Подставляя (21) в условие (15), получаем

$$q(t) = 2\beta \sqrt{Dt}, \quad (22)$$

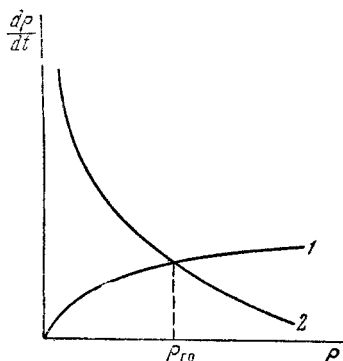


Рис. 3. Скорость роста ферритного зерна, определяемая кинетикой перестройки решетки (1) и диффузией углерода (2).

*) Рассмотрение роста центра новой фазы при фазовом превращении в твердых растворах замещения на установившемся этапе процесса проведено Б. Я. Пинесом⁶⁵.

где β является корнем трансцендентного уравнения

$$\frac{C_{\infty} - C_0}{C_{\infty} - C_{н.ф}} = 2\beta^2 (1 - \beta \sqrt{\pi} e^{\beta^2} \operatorname{erfc} \beta) = F(\beta). \quad (23)$$

Функция $F(\beta)$ изображена на рис. 4. Из формулы (22) непосредственно следует

$$v = \frac{dQ}{dt} = \frac{\beta \sqrt{D}}{\sqrt{t}} = \frac{2\beta^2 D}{Q}. \quad (24)$$

При росте ферритного зерна C_{∞}^f определяется путем экстраполяции кривой GS диаграммы равновесия системы железо — углерод (см. рис. 1). Аналитическое выражение для искомой величины имеет вид

$$C_{\infty}^f = 0,8 + 0,013(996 - T). \quad (25)$$

Рассмотрим случай: $C_0 = 0,5\%$, $C_{н.ф} = 0,04\%$. Для $T = 993^{\circ}$ согласно (25) получаем $C_{\infty}^f = 0,839\%$. Таким образом, $F(\beta) = 0,4$ и из рис. 4 $\beta \cong 0,8$.

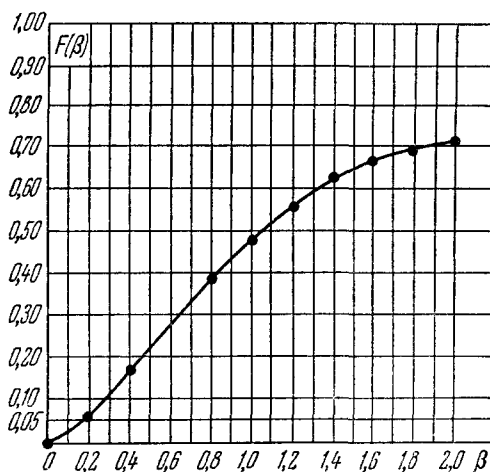


Рис. 4. График функции $F(\beta)$.

Коэффициент диффузии углерода в аустените зависит от концентрации углерода и температуры²⁵:

$$D(C) = (0,04 + 0,08\% C) e^{-\frac{31350}{RT}} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (26)$$

Концентрация углерода в области, окружающей ферритное зерно, меняется от C_{∞}^f до C_0 . Усредним D в этом интервале изменения концентрации

$$\overline{D(C)} = \frac{1}{C_{\infty}^f - C_0} \int_{C_0}^{C_{\infty}^f} D(C) dC = 0,04(1 + C_0 + C_{\infty}^f) e^{-\frac{31350}{RT}} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (27)$$

Подставив найденное значение β и соответствующее значение $\overline{D(C)}$ в формулу (24), получим

$$v = \frac{9,4}{\sqrt{t}} 10^{-4} \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (28)$$

На рис. 5 сопоставлены скорости роста ферритного зерна, вычисленные по формуле (28) и полученные экспериментально²⁶. Для дальнейшего важно

отметить, что вычисленная кривая хорошо передает зависимость скорости изотермического роста ферритного центра от времени, но лежит ниже экспериментальной.

Рассуждения, приведшие одного из авторов настоящего обзора к формуле (24) и изложенные в работе²³, выпавшей в свет в начале 1948 г., были повторены К. Зинером¹⁴ в статье, опубликованной в конце 1949 г. К. Зинер не ссылается на упомянутую работу и указывает, что ему не известно решение задачи рассмотренного выше типа для случая сферической симметрии.

Зависимость скорости изотермического роста ферритного центра от температуры, при которой происходит распад аустенита, определяется множителем $\beta\sqrt{D(C)}$. Последний является функцией C_0 и T . На рис. 6

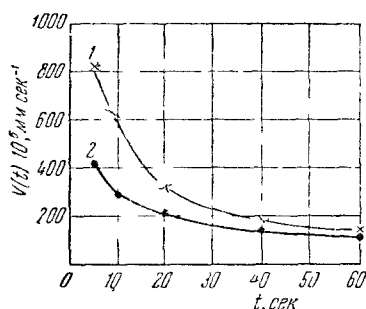


Рис. 5. Скорость роста ферритного зерна при 720°С по данным эксперимента (кривая 1) и расчета (кривая 2).

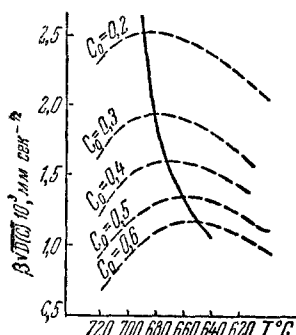


Рис. 6. Зависимость скорости роста сферического ферритного центра $\beta\sqrt{D(C)}$ от T и исходной концентрации C_0 углерода.

показана зависимость $\beta\sqrt{D(C)}$ от T для различных значений C_0 . Сплошная кривая на рисунке соединяет максимальные значения скорости роста ферритного центра при различных исходных концентрациях углерода. Полученная картина качественно совпадает с зависимостью скорости роста центра новой фазы от исходной концентрации и температуры, построенной А. А. Бочваром при экспериментальном исследовании процессов кристаллизации эвтектических сплавов²⁷.

В случае сферического цементитного центра, если принять $C_0=1,2\%$, $T=993^\circ$ и учесть, что для равновесия цементит — аустенит необходимо

$$C^c = 0,8 - 0,002(996 - T), \quad (29)$$

то оказывается, что $F(\beta)=0,07$, $\beta=0,2$,

$$v = \frac{2,4}{\sqrt{t}} 10^{-1} \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (30)$$

На рис. 7 изображена зависимость скорости роста цементитного центра ($\beta\sqrt{D(C)}$, $t=1 \text{ сек}$) от T и исходной концентрации углерода²⁸.

В процессе отпуска закаленной стали выделяются карбиды, имеющие форму пластин, по-видимому, с округлыми краями²⁹. Если отношение толщины пластины к ее длине мало, то можно приближенно рассматривать ее край имеющим форму параболического цилиндра³⁰. Направим ось x вдоль горизонтального сечения пластины, а ось y в перпендикулярном направлении (рис. 8). Распределение растворенного компонента перед

краем растущей пластины описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right). \quad (31)$$

Уравнение массового баланса в дифференциальной форме имеет вид

$$(C_{n, \phi} - C_{\infty}^c) \frac{d\bar{n}}{dt} = - D \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_{u=1}, \quad (32)$$

где $\bar{n}$ — нормаль к поверхности раздела фаз, u — безразмерная переменная, которая определяется как отношение радиуса кривизны ρ в вершине параболы, проведенной через данную точку, к радиусу кривизны ρ_0 в вершине параболы, изображающей границу раздела фаз (разумеется, задача

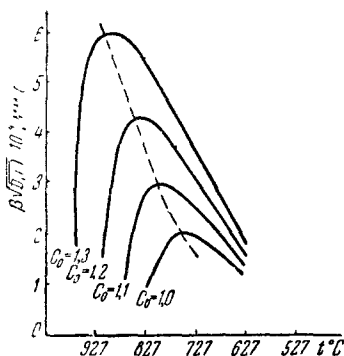


Рис. 7. Зависимость скорости роста сферического цементитного центра $\beta \sqrt{D(C)}$ от T и исходной концентрации C_0 углерода.

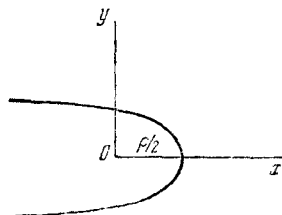


Рис. 8. Схематическое изображение края растущей пластины новой фазы при $t=0$.

рассматривается как плоская). Если считать, что у границы раздела фаз быстро устанавливается стационарное состояние, то скорость роста v цементитной пластины не зависит от времени. C оказывается функцией сложного аргумента:

$$u = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{\rho_0} (x - vt + \sqrt{(x - vt)^2 + y^2}). \quad (33)$$

Решая уравнение диффузии (31) при условиях

$$C(\infty) = C_0, \quad C(1) = C_{\infty}^c, \quad (34)$$

получаем

$$C(u) = C_0 + (C_{\infty}^c - C_0) \frac{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{pu}{2}}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{p}{2}}}, \quad (35)$$

где

$$p = \frac{v \rho_0}{D}.$$

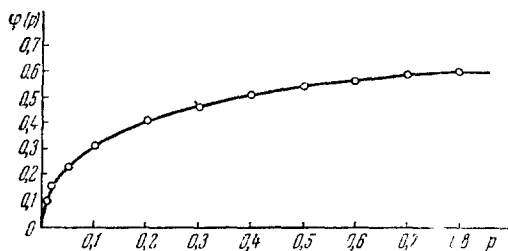


Рис. 9. Функция $\varphi(p)$.

Подставляя (35) в (32), получаем трансцендентное уравнение для определения p

$$\varphi(p) = \sqrt{\frac{\pi p}{2}} e^{\frac{p}{2}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{p}{2}} = \frac{C_{\infty}^c - C_0}{C_{\infty}^c - C_{n, \phi}}. \quad (36)$$

Вид функции $\varphi(p)$ показан на рис. 9.

В качестве примера рассмотрим рост карбидных пластин при $T=993^\circ$, $C_0=1,2\%$. Оказывается, что $p=0,005$. Максимальная скорость роста пластины соответствует $Q_0 \cong 2Q_{кр}$, и равна, как показывает расчет, $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1}$.

2. Скорость роста новой фазы при распаде твердого раствора эвтектоидного состава

При эвтектоидном составе переохлажденного аустенита продуктом распада, как уже указывалось, является перлит.

В настоящее время не существует отчетливых представлений о механизме возникновения пластинчатой структуры перлита и недостаточно данных для количественного анализа скорости зарождения центров перлитного превращения. Нарисуем качественную гипотетическую картину возникновения центров перлитного превращения. Будем считать, что превращение начинается с зарождения в переохлажденном аустените эвтектоидного состава карбидного центра. По мере роста центра в областях аустенита, непосредственно прилегающих к его поверхности, содержание углерода уменьшается и, следовательно, вероятность возникновения ферритного центра увеличивается. Появившийся рядом с цементитным центром ферритный выделяет углерод. При этом относительно менее обогащенным углеродом оказывается участок вблизи цементитного центра, диаметрально противоположный участку, в котором образовался первый ферритный центр. Здесь и создаются наиболее благоприятные условия для появления второго ферритного центра. Таким образом, возникает центр цементита, с диаметрально противоположных сторон которого растут центры феррита. При соприкосновении цементитного и ферритного центров на участке контактов рост прекращается. Рядом с ферритным центром по соображениям, подобным изложенным выше, следует ожидать возникновения нового цементитного центра, и т. д., — получается как бы цепочка, состоящая из правильно чередующихся цементитных и ферритных центров. С течением времени звенья цепочки, первоначально имевшие сферическую форму, сплюсываются вследствие прекращения роста по поверхности их соприкосновения, и, в конечном итоге, появляется перлитный центр, состоящий из перемежающихся слоев феррита и цементита (рис. 10). Изложенные качественные соображения можно подтвердить следующим оценочным расчетом.

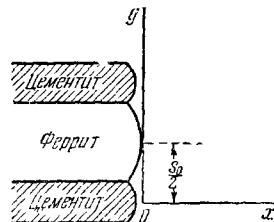


Рис. 10. Схематическое изображение края перлитного зерна.

Рассмотрим цементитную пластинку, у поверхности которой установилась равновесная концентрация углерода, меняющаяся от точки к точке в зависимости от изменения радиуса кривизны поверхности раздела фаз. Строго говоря, радиус критического зародыша при появлении феррита зависит от концентрации углерода в исходной и конечной фазах, хотя механизм его образования и может сводиться к перестройке решетки растворителя. Это утверждение следует из того, что ΔF_0 меняется при изменении C_0 и $C_{н.ф.}$. Последнее обстоятельство можно учесть по схеме, предложенной в работе³¹. Если проделать соответствующие расчеты, приняв $\sigma=70 \text{ эрг/см}^2$, $T=873^\circ$. $U=35 \text{ ккал/моль}$,

$$\Delta F_0 = N_{\text{Fe}} \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + N_{\text{C}} (10\,500 - 3,425T) + \Delta F_*$$
(37)

(N_{Fe} , N_C — молярные доли железа и углерода, ΔF_* связано с упорядочением твердого раствора и в нашем случае пренебрежимо мало), то получим результат, изображенный на рис. 11. Из рисунка видно, что вероятность возникновения ферритного центра у плоской поверхности раздела аустенит — цементит гораздо больше, чем у краев цементитной пластинки.

Таким образом, перлитный центр растет как в результате присоединения новых центров феррита и цементита, так и вследствие продвижения краев пластинок феррита и цементита в переохлажденный аустенит¹³. Как и при однофазном выделении, рост зерен эвтектоида может лимитироваться кинетикой перестройки решетки или скоростью диффузии углерода в аустените.

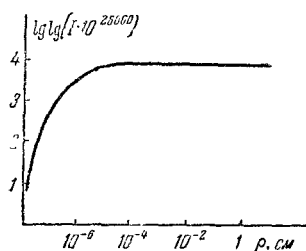


Рис. 11. Зависимость скорости зарождения ферритных центров у поверхности раздела аустенит — цементит от кривизны этой поверхности.

В этой части статьи мы ограничимся анализом второй из указанных возможностей. Вычислим скорость бокового роста перлитного зерна. Под этой величиной мы понимаем скорость перемещения краев ферритных и цементитных пластинок при перлитном превращении. При экспериментальном определении скорости роста перлитного центра получают средние значения этой величины, определяемые скоростью бокового роста перлита и скоростью зарождения новых центров феррита и цементита в направлении, перпендикулярном к плоскости соприкосновения ферритных и цементитных пластинок. Поскольку форма перлитных зерен близка к сферической, можно думать, что вычисленные значения боковой скорости роста перлитного зерна мало отличаются от найденных из опыта.

Для решения поставленной задачи необходимо выяснить, какова концентрация углерода у поверхности перлитного зерна. В предыдущем рассмотрении скорости роста новой фазы при концентрации, отличной от эвтектоидной, мы показали, что после перехода через определенный граничный размер у внешней стороны поверхности центра устанавливается и в процессе дальнейшего роста сохраняется равновесная концентрация, зависящая от температуры распада и размера центра. В случае перлита на цилиндрической границе раздела цементит — аустенит

$$C_Q^c = C_\infty^c e^{v_c \frac{\sigma_{ic}}{kTQ_c}}, \quad (38)$$

а на границе раздела феррит — аустенит

$$C_Q^f = C_\infty^f e^{v_c \frac{\sigma_{af}}{kTQ_f}}, \quad (39)$$

где σ_{ac} , σ_{af} — поверхностные натяжения на соответствующих границах раздела фаз.

Прежде чем перейти к изложению предлагаемого метода расчета скорости бокового роста перлитного центра, остановимся на работе³², посвященной этому же вопросу. Автор указанной работы на основании данных опыта считает скорость продвижения краев ферритных и цементитных пластинок, образующих перлит, в исходный аустенит постоянной и относит уравнение диффузии, описывающее перераспределение углерода в аустените, к подвижной системе координат, начало которой совпадает с центром края цементитной пластинки. Таким образом, задача сводится к решению уравнения диффузии в системе координат, движущейся с постоянной

скоростью вдоль оси абсцисс, для области, ограниченной с одной стороны сложной кривой (граница перлит — аустенит), форма которой к тому же не известна. Сложность поставленной задачи заставляет автора прибегнуть к необоснованным упрощениям. Функция, описывающая поле концентраций углерода в аустените, ищется в форме бесконечного ряда. Последний обрывается на третьем члене, что соответствует принятию коэффициентов при остальных членах ряда равными нулю. Затем из дополнительных условий находятся коэффициенты при сохранных трех членах.

Поскольку согласно общим положениям математической физики однозначное решение уравнения в частных производных второго порядка может быть получено только при задании искомой функции или ее производной вдоль всего контура, ограничивающего рассматриваемую область, обрыв ряда, произведенный в работе ³², соответствует фиксированию концентрации углерода вдоль поверхности перлита, обуславливающей равенство нулю коэффициентов при всех членах указанного ряда, кроме первых трех. Однако ясно, что концентрация углерода у поверхности, разделяющей перлит — аустенит, должна иметь равновесное значение, которое определяется кривизной перлитного центра в данной точке. Приведенные соображения делают желательным построение иной схемы расчета скорости роста перлитного зерна ³³.

Распределение концентрации углерода перед фронтом перлитного превращения описывается двухмерным уравнением диффузии, которое в системе координат, движущейся вместе с фронтом превращения со скоростью v , в случае стационарного процесса имеет вид

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{v}{D} \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (40)$$

Решение уравнения (40) с учетом периодичности поля концентраций в направлении оси y может быть представлено в виде

$$C(x, y) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} K_n e^{-a_n x} \cos b_n y, \quad (41)$$

где $b_n = \frac{2\pi}{S_0} n$, S_0 — межпластинчатое расстояние в перлите. K_n и a_n определяются из уравнения диффузии (40) и условия массового баланса у границы раздела фаз, приближенно записываемого в форме

$$\frac{v}{D} [C_n(y) - C(0, y_0)] = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (42)$$

где y_0 — координата на границе раздела фаз и $C_n(y)$ — распределение концентрации углерода в перлите. Выражение (42) справедливо, если принять, что в любой точке поверхности аустенит — перлит направление нормали к поверхности совпадает с направлением Ox . Сделанное упрощение задачи равносильно допущению, что в интервале изменения x от поверхности раздела перлит — аустенит до координатной плоскости zOy можно пренебречь изменением концентрации углерода в аустените. Таким образом, истинное распределение углерода вдоль поверхности перлитного центра как бы проектируется на координатную плоскость zOy (см. рис. 10). Кроме условия (42) следует потребовать

$$\left. \begin{aligned} C(0, 0) &= C_0^c, \\ C\left(0, \frac{S_0}{2}\right) &= C_0^f. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Следует также иметь в виду, что $C_n(y)$ имеет вид, показанный на рис. 12.

После ряда преобразований получаем трансцендентное уравнение для определения

$$\alpha = \frac{4\pi D}{S_0 v}, \quad (44)$$

$$\frac{C_0^f - C_0^c}{C_c - C_f} = \Phi(\alpha) = \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \left[(2n+1) \pi \frac{C_0 - C_f}{C_c - C_f} \right]}{(2n+1) [\sqrt{1 + (2n+1)^2 \alpha^2} - 1]}. \quad (45)$$

Функция $\Phi(\alpha)$ при $C_0 = 0,8\%$, $C_f = 0,04\%$ и $C_c = 6,67\%$ представлена на рис. 13.

Принимая приведенное выше значение коэффициента диффузии углерода в аустените (26) и проводя усреднение указанным ранее способом, найдем значение $\bar{D}(\bar{C})$. Далее следует учесть, что³⁴

$$S_0 = \frac{15}{996 - T} \cdot 10^{-4} \text{ см}. \quad (46)$$

Формула (44) легко преобразуется к виду

$$v = \frac{4\pi D}{S_0 \alpha}. \quad (47)$$

Значения C_0^f и C_0^c связаны с радиусами кривизны центров поверхностей раздела цементит — аустенит и феррит — аустенит соотношениями (38) и (39). Будут осуществляться те значения радиусов кривизны, которые обеспечивают максимальную скорость приближения систе-

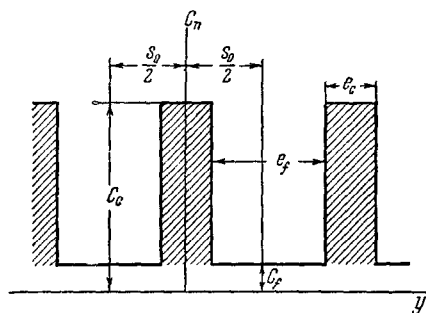


Рис. 12. Схематическое изображение распределения углерода в перлите.

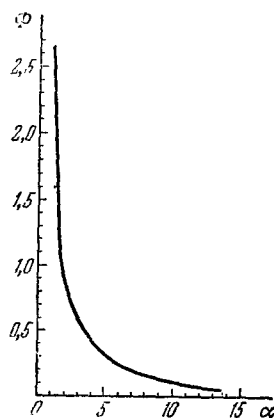


Рис. 13. Функция $\Phi(\alpha)$.

мы к более равновесному состоянию, т. е. максимальную скорость бокового роста перлитного зерна. Следовательно, по (45) C_0^f должно иметь возможно большее, а C_0^c — возможно меньшее значения. Из (38) и (39) следует, что это соответствует максимальному значению радиуса кривизны в центре поверхности раздела цементит — аустенит ($r_c = \infty$) и минимальному радиусу кривизны в центре поверхности раздела феррит — аустенит (т. е. радиусу наименьшего в нашем рассмотрении ферритного зерна, который принимаем равным радиусу критического зародыша при превращении $\text{Fe}\gamma \rightarrow \text{Fe}\alpha$ в чистом железе $r_{кр}$). Поэтому

$$C_0^c = C_{\infty}^c. \quad C_0^f = C_{\infty}^f e^{\frac{\sigma_{af}}{RT r_{кр}}} = C_{\infty}^f e^{\frac{v_c}{v_{Fe}} \frac{\Delta F_0}{2RT}},$$

где принято $\sigma_{af} \approx \sigma_{fc}$, v_{Fe} — атомный объем железа, $q_{кр} = \frac{2\sigma_{fc}}{\Delta F_0}$, ΔF_0 — изменение свободной энергии на г-атом при превращении $Fe\gamma \rightarrow Fe\alpha$. Из работы ¹⁵ следует, что для интересующих нас температур экспериментальные данные для ΔF_0 могут быть выражены зависимостью

$$\Delta F_0 = RT [0,538 - (T - 273) \cdot 0,0007]. \quad (48)$$

На рис. 14 результат вычисления по формуле (47) (пунктирная линия) сопоставлен с опытными данными для промышленной эвтектоидной стали ³⁵. Из рисунка видно удовлетворительное совпадение данных расчета и эксперимента. Однако если обратиться к опытным данным, относящимся к скорости роста перлитного центра при распаде высокочистой эвтектоидной стали ³⁶, то окажется, что эксперимент дает для рассматриваемой величины значения, в 10—15 раз превосходящие полученные расчетным путем. Поскольку мы в своем теоретическом рассмотрении не принимали во внимание влияние примесей, этот факт указывает, что при распаде твердого раствора действует какой-то дополнительный фактор, ускоряющий процесс и не учтенный в нашей расчетной схеме. Эта мысль подтверждается и рис. 5, на котором экспериментальная кривая также лежит выше теоретической. Очевидно, упущенный фактор связан с особенностями фазовых превращений в твердом состоянии. Последние обусловлены главным образом анизотропным характером среды, в которой происходит превращение, и возможностью возникновения в ней напряжений, вызванных самим превращением.

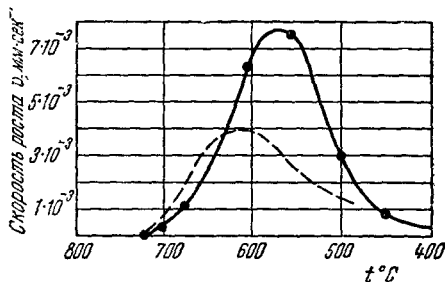


Рис. 14. Скорость бокового роста перлитного зерна в зависимости от температуры по данным опыта (сплошная кривая) и расчета (пунктирная кривая).

3. Влияние на скорость роста центров новой фазы напряжений, возникающих при распаде твердого раствора

В этом разделе мы займемся изучением влияния упомянутых выше напряжений на скорость роста центров новой фазы при изотермическом распаде твердого раствора. Анизотропию среды, в которой происходит превращение, мы не принимаем во внимание. Изучение влияния напряжений, возникающих вследствие самого превращения, на кинетику процесса осложняется наличием здесь двух одновременно действующих факторов. С одной стороны, вследствие различия атомных объемов новой и старой фаз вокруг центра появляется поле напряжений, которые не зависят от концентрации растворенного компонента, а с другой, неоднородное поле концентраций вокруг центра подобно неоднородному полю температур, обуславливающему появление температурных, или термических, напряжений, является причиной возникновения «концентрационных напряжений». Изучением напряжений обоих типов занимались В. С. Горский ³⁷, С. Т. Конобеевский ^{38,39}, а также М. И. Захарова и Н. Ф. Лашко ⁴⁰.

В работе ³⁸ получено дифференциальное уравнение, описывающее процесс диффузии в поле напряжений. Аналогичное уравнение на

основании термодинамического анализа получено в работе ⁴¹. Оно имеет следующий вид *):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\Delta C - \frac{\omega C v_0}{RT} \Delta \sigma_{ii} \right). \quad (49)$$

Здесь предполагается, что появление атомов растворенного вещества меняет параметры решетки твердого раствора по закону

$$a = a_0 [1 + \omega (C - C_0)]. \quad (50)$$

В этой формуле ω в случае твердых растворов типа замещения непосредственно связана с разностью атомных радиусов растворенного вещества r_B и растворителя r_A :

$$\omega = \frac{r_B - r_A}{r_A}.$$

В случае твердых растворов внедрения ω просто характеризует зависимость параметра решетки растворителя от концентрации растворенного вещества. Деформация решетки растворителя, окружающей центр новой фазы, вследствие присутствия в ней атомов растворенного вещества с концентрацией C равна

$$\epsilon_c^{\text{нар}} = \omega (C - C_0). \quad (51)$$

Аналогично внутри центра **)

$$\epsilon_c^{\text{вн}} = \omega (C_{\text{н. ф}} - C_0). \quad (52)$$

На основании соотношений (51)–(52) можно вычислить составляющие тензора напряжений в случае сферического центра, воспользовавшись обычными методами решения задачи теории упругости о температурных напряжениях ⁴² и формально заменив температуру концентрацией, а коэффициент термического расширения величиной ω . После несложных преобразований получаем для $r > q(t)$:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= -\frac{E\omega}{u^3} \left[C_{\text{н. ф}} - C_0 + \int_1^u (C - C_0) d(\eta^3) \right], \\ \sigma_\tau &= \frac{E\omega}{2u^3} \left[C_{\text{н. ф}} - C_0 + \int_1^u (C - C_0) d(\eta^3) + 3(C_0 - C)u^3 \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

Здесь $u = \frac{r}{q(t)}$ и E — модуль упругости. На основании (53) получаем

$$\sigma_{ii} = \sigma_r + 2\sigma_\tau = -3E\omega(C - C_0). \quad (54)$$

Подстановка (54) в (49) дает уравнение, описывающее диффузию растворенного вещества вокруг центра новой фазы с учетом концентрационных напряжений:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D' \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (55)$$

где $D' = D \left(1 + \frac{3\bar{C}v_0 E \omega^2}{RT} \right)$. В последнем выражении для линеаризации уравнения (что упрощает его решение и допустимо, так как C меняется

*) Вопросы, связанные с выводом уравнения (49), требуют специального рассмотрения, однако это выходит за рамки настоящей статьи.

**) Мы не принимаем во внимание деформацию, связанную с различным способом упаковки атомов в сосуществующих фазах ³⁹. Это, как правило, практически не отражается на результатах расчетов.

в относительно узких пределах) вместо истинного значения концентрации берем ее среднюю величину

$$\bar{C} = \frac{C_{\infty} + C_0}{2}. \quad (56)$$

Легко видеть, что уравнение (55) с математической точки зрения совпадает с уравнением (14). Например, в случае роста ферритного зерна его решение имеет тот же вид, что и формула (21), при условии замены D на D' .

Введем величину

$$\chi = \frac{\bar{C} v_0 E \omega^2}{R \Gamma}. \quad (57)$$

Тогда

$$D' = D(1 + 3\chi), \quad (58)$$

и скорость роста центра с учетом концентрационных напряжений равна

$$v = \frac{\beta \sqrt{D(\bar{C})(1+3\chi)}}{\sqrt{t}}. \quad (59)$$

Разность удельных объемов фаз создает напряжения, смещающие линии на диаграммах состояния данной системы, что должно отразиться на значении β , которое находится из трансцендентного уравнения (23). Однако, как показывает расчет⁴³, этот эффект незначителен и мы его не будем принимать во внимание.

Для рассмотренного выше случая роста ферритного зерна при 720°C и $C_0 = 0,022$ ат. долей (или 0,5% вес.) $1 + 3\chi = 1,27$. Скорость роста ферритного зерна, вычисленная по формуле (59), на рис. 15 сопоставлена со скоростью роста, вычисленной без учета напряжений, и с данными опыта.

Легко видеть, что учет концентрационных напряжений сближает данные опыта и результаты расчета.

Перейдем теперь к расчету полей напряжений вокруг сферических центров новой фазы. Подставив выражение для полей концентраций (21), в котором D заменено на D' , в выражения (53), получим после интегрирования

$$\sigma_r = -\frac{E\omega}{u^3} (C_{\infty} - C_0) \left[\frac{u^3 f(u\beta)}{f(\beta)} + \frac{e^{-\beta^2} - e^{-u^2\beta^2}}{2\beta^3 f(\beta)} - 1 + \frac{C_{\text{н. ф.}} - C_0}{C_{\infty} - C_0} \right], \quad (60)$$

$$\sigma_t = -\frac{E\omega}{u^3} (C_{\infty} - C_0) \left[\frac{u^3 f(u\beta)}{f(\beta)} - \frac{1}{2} \left(\frac{e^{-\beta^2} - e^{-u^2\beta^2}}{2\beta^3 f(\beta)} - 1 + \frac{C_{\text{н. ф.}} - C_0}{C_{\infty} - C_0} \right) \right],$$

где

$$f(x) = \frac{e^{-x^2}}{x} - 2 \int_x^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi.$$

Результаты расчета по формуле (60) для случая роста ферритного зерна при значениях параметров задачи: $C_0 = 0,5\%$, $\beta = 0,8$, $T = 993^\circ$, $E = 2 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, $\omega = 0,2$ представлены на рис. 16. Радиальные

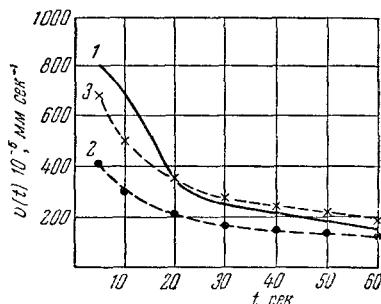


Рис. 15. Скорость роста ферритного зерна при 720°C по данным эксперимента (кривая 1) и расчета без учета напряжений (кривая 2) и с учетом напряжений (кривая 3).

напряжения растяжения ($\sigma_r > 0$) имеют место от поверхности центра до $u \cong 2$, после чего значения σ_r становятся отрицательными. Касательные напряжения σ_τ вблизи поверхности центра отрицательны и меняют знак при $u = 2,3$. Особенно интересно изучение модуля разности $|\sigma_r - \sigma_\tau|$, так как условие перехода материала в пластическое состояние может быть записано в виде⁴⁴

$$|\sigma_r - \sigma_\tau| \geq \sigma_s, \quad (61)$$

где σ_s — предел текучести, определяемый из испытаний макрообразцов. В нашем случае

$$|\sigma_r - \sigma_\tau| = \frac{3}{2} \frac{E\omega}{u^3} (C_\infty - C_0) \left[\frac{e^{-\beta^2} - e^{-u^2\beta^2}}{2\beta^3 f(\beta)} - 1 + \frac{C_{н.ф} - C_0}{C_\infty - C_0} \right]. \quad (62)$$

Из рис. 16 видно, что величина $\sigma_r - \sigma_\tau$ весьма велика вблизи поверхности центра, затем быстро уменьшается и при $u = 2,2$ становится равной нулю, после чего несколько увеличивается.

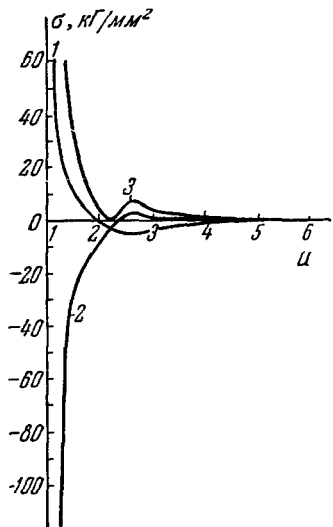


Рис. 16. Поле напряжений вблизи растущего ферритного зерна.

1 — радиальная составляющая σ_r ; 2 — тангенциальная составляющая σ_τ ; 3 — значения $|\sigma_r - \sigma_\tau|$.

Если принять σ_s равным $10 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$, что соответствует данным механических испытаний при высоких температурах, то пластическое состояние возникает только в непосредственной близости к поверхности центра. Следует отметить, что указанное значение σ_s можно принять только условно, так как в настоящее время не вполне ясно, в какой мере значения механических характеристик материала, полученные при опытах с макроскопическими образцами, можно переносить на области весьма малых размеров. Рентгенографические определения модуля упругости дают основания думать, что эта величина остается примерно одинаковой для объемов различного порядка малости. Относительно значения σ_s вопрос остается открытым, так как его решение связано с детальным изучением механизма пластической деформации в микрообъемах. Результаты современной теории дислокаций⁴⁵ позволяют думать, что в микрообъемах предел текучести значительно больше принятого нами значения. Пластическая деформация у поверхности центра приводит к частичной релаксации концентрационных напряже-

ний и, следовательно, к уменьшению их влияния на скорость роста центров новой фазы.

Из изложенного следует, что в случае роста ферритного центра в переохлажденном аустените напряжения, обусловленные самим фазовым превращением, оказывают автокаталитическое влияние на течение процесса. Особенно значительного эффекта концентрационных напряжений следует ожидать в случае эвтектоидного распада твердого раствора. Наличие больших перепадов концентраций в малых объемах обуславливает появление значительных напряжений внутри продукта распада, а вследствие взаимодействия фаз также и в исходном твердом растворе.

Проиллюстрируем указанное положение на примере расчета скорости бокового роста перлитного зерна с учетом концентрационных напряжений^{46,47}. Диффузия растворенного компонента в поле напряжений описывается уравнением (49), которое может быть записано в рамках

сделанных нами приближений³⁹ в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} (D' \operatorname{grad} C) - \operatorname{div} (D'' \operatorname{grad} \varepsilon); \quad (63)$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}}{3},$$

$$D' = D \left(1 + \frac{3v_0 L \omega^2}{\frac{\partial^2 F_0}{\partial C^2}} \right), \quad D'' = D \frac{3v_0 L \omega}{\frac{\partial^2 F_0}{\partial C^2}},$$

где F_0 — свободная энергия твердого раствора в случае отсутствия напряжений, выраженная в $\text{кал} \cdot \text{г} \cdot \text{атом}^{-1}$; $L = \frac{E}{1-2\nu} = 3E$, так как коэффициент Пуассона $\nu = \frac{1}{3}$; ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} — составляющие тензора деформаций.

Ограничиваясь приближением разбавленных растворов, получим

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial C^2} = \frac{RT}{C}, \quad D' = D \left(1 + \frac{9v_0 E \omega^2 C}{RT} \right), \quad D'' = D \frac{9v_0 E \omega C}{RT}. \quad (64)$$

Вычислим скорость бокового роста перлитного центра при условии, что диффузионные процессы в аустените описываются уравнением (63). Перейдем к системе координат, движущейся со скоростью v вдоль оси x , и будем считать концентрацию углерода перед фронтом фазового превращения постоянной в течение процесса (см. рис. 10). Тогда уравнение (63) принимает вид

$$\operatorname{div} (D' \operatorname{grad} C) - \operatorname{div} (D'' \operatorname{grad} \varepsilon) + v \operatorname{grad} C = 0. \quad (65)$$

Для решения уравнения (65) необходимо найти вид зависимости ε от C . Как указывалось выше, возникающую здесь задачу теории упругости можно решать методами, используемыми для рассмотрения вопросов о термоупругих напряжениях⁴². Нужно найти вспомогательную функцию $U_1 - T_1$, где

$$\nabla^4 U_1 = 0, \quad \nabla^2 T_1 = E \omega (C - C_0). \quad (66)$$

При этом поле концентраций в аустените представляется формулой, аналогичной (41). Коэффициенты K_n и a_n в данном случае имеют значительно более сложный вид; к их определению мы сейчас и перейдем.

Начнем с отыскания функции T_1 . Очевидно, ее можно представить в форме

$$T_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x) \cos b_n y, \quad (67)$$

где $b_n = \frac{2\pi}{S_0} n$. Подставив (67) во второе из уравнений (66), получим его решение:

$$\psi_n(x) = A_n e^{b_n x} + B_n e^{-b_n x} + \frac{E \omega}{b_n} \int_0^x K_n e^{-a_n \xi} \operatorname{sh} b_n (x - \xi) d\xi. \quad (68)$$

Так как при $x \rightarrow \infty$ все составляющие тензора напряжений должны стремиться к нулю, то $A_n = 0$. Функцию U_1 ищем в виде

$$U_1 = \sum_{n=0}^{\infty} W_n(x) \cos b_n y. \quad (69)$$

Функция $W_n(x)$ находится решением уравнения, получающегося подстановкой (69) в первое из уравнений (66). Если учесть условие

при $x \rightarrow \infty$, то

$$W_n(x) = (M_n + N_n x) e^{-bnx}, \quad (70)$$

где M_n и N_n — произвольные постоянные.

Зная U_1 и T_1 , получим составляющие тензора напряжений в пересыщенном твердом растворе:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\partial^2 (U_1 - T_1)}{\partial y^2} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[-b_n^2 (N_n x + L_n) e^{-bnx} + E \omega b_n \int_0^x K_n e^{-an\xi} \operatorname{sh} b_n (x - \xi) d\xi \right] \cos b_n y, \\ \sigma_{yy} &= \frac{\partial^2 (U_1 - T_1)}{\partial x^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[b_n^2 (N_n x + L_n) e^{-bnx} - 2N_n b_n e^{-bnx} - E \omega \varphi_n(x) - \right. \\ &\quad \left. - E \omega b_n \int_0^x K_n e^{-an\xi} \operatorname{sh} b_n (x - \xi) d\xi \right] \cos b_n y, \\ \tau_{xy} &= -\frac{\partial^2 (U_1 - T_1)}{\partial x \partial y} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[b_n^2 (N_n x + L_n) e^{-bnx} - b_n N_n e^{-bnx} + \right. \\ &\quad \left. + E \omega b_n \int_0^x K_n e^{-an\xi} \operatorname{sh} b_n (x - \xi) d\xi \right] \sin b_n y. \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

Составляющие тензора деформаций связаны с σ_{xx} и σ_{yy} соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{1-\nu^2}{E} \sigma_{xx} - \frac{\nu(1+\nu)}{E} \sigma_{yy} + (1+\nu) \omega (C - C_0), \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{1-\nu^2}{E} \sigma_{yy} - \frac{\nu(1+\nu)}{E} \sigma_{xx} + (1+\nu) \omega (C - C_0), \\ \varepsilon_{zz} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

В выражениях (64) для D' и D'' заменим C на $\bar{C}$, где

$$\bar{C} = \frac{C_0 + C_0^c + C_0^f}{3}.$$

Тогда уравнение (65) примет вид

$$D' \Delta C - D'' \Delta \varepsilon + \nu \operatorname{grad} C = 0. \quad (73)$$

На основании (72), используя выражение для концентрации в форме (41), получим уравнение для определения a_n

$$\left(D' - \frac{20}{27} D'' \omega \right) a_n^2 - \nu a_n - \left(D' - \frac{20}{27} D'' \omega \right) b_n^2 = 0, \quad (74)$$

откуда

$$a_n = \frac{\nu}{2D_{\text{эф}}} (1 + \sqrt{1 + \lambda^2 n^2}), \quad (75)$$

$$D_{\text{эф}} = D' - \frac{20}{27} D'' \omega = D \left(1 + \frac{7}{27} \beta \right), \quad (76)$$

$$\beta = \frac{9\nu_0 E \omega^2 \bar{C}}{RT}, \quad \lambda = \frac{4\pi D_{\text{эф}}}{S_0 \nu}. \quad (77)$$

Условие (42) при учете роли концентрационных напряжений запишется в виде

$$[C_n(y_0) - C(0, y_0)] \nu = D' \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} - D'' \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (78)$$

Подставив в (78) выражение (72) и выражение для C в форме (41), получим уравнение для K_n при $n \gg 1$

$$v(\gamma_n - K_n) + K_n a_n D' + \frac{8}{27} \frac{b_n^3}{E} D'' N_n - \frac{20}{27} a_n K_n D'' \omega = 0. \quad (79)$$

Здесь распределение углерода в перлите представлено рядом

$$C_n(y) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n \cos b_n y \quad (80)$$

$$\left(\gamma_n = \frac{2(C_c - C_f)}{\pi n} \sin \left(n\pi \frac{l_c}{S_0} \right) \right).$$

Выражение (80) соответствует схеме, показанной на рис. 12. В уравнение (79) входят неизвестные коэффициенты N_n . Эти коэффициенты определим из равенства нормальных напряжений σ_{xx} и смещений u на границе, разделяющей фазы.

Из (71) следует, что у поверхности, разделяющей фазы, со стороны аустенита

$$(\sigma_{xx})_{x=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-b_n^2 L_n + \frac{E\omega K_n}{a_n^2 - b_n^2} b_n^2 \right) \cos b_n y, \quad (81)$$

так как

$$\int_0^x e^{-an\xi} \operatorname{sh} b_n(x - \xi) d\xi = \frac{b_n}{a_n^2 - b_n^2} e^{-anx}.$$

Если учесть, что перлит является сложным образованием, состоящим из пластинок, имеющих различную структуру, то вычисление концентрационных напряжений в нем не может производиться методами теории термоупругости. Однако в первом приближении примем, что и здесь задача сводится к отысканию функций U_1 и T_1 , удовлетворяющих уравнениям

$$\frac{d^4 U_1}{dy^4} = 0, \quad \frac{d^2 T_1}{dy^2} = E\omega [C_n(y) - C_0]. \quad (82)$$

Решая уравнение (82) и учитывая условия равновесия фронта в форме

$$\int_0^{S_0} \sigma_{xx} dy = 0, \quad (83)$$

получаем

$$\sigma_{xx} = -E\omega \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n \cos b_n y. \quad (84)$$

Сравнивая (84) с (81), находим

$$L_n = E\omega \left(\frac{K_n}{a_n^2 - b_n^2} + \frac{\gamma_n}{b_n^2} \right). \quad (85)$$

Смещение в перлите

$$u_n = \int_0^x \varepsilon_{xx} dx, \quad (86)$$

где

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} + \omega [C_n(y) - C_0]$$

Отсюда

$$u_n = 0. \quad (87)$$

Для определения смещения u_a в аустените воспользуемся выражением, связывающим смещения с напряжениями:

$$u_a = \frac{1-\nu^2}{E} \int_0^x \sigma_{xx} dx - \frac{\nu(1+\nu)}{E} \int_0^x \sigma_{yy} dx + (1+\nu)\omega \int_0^x (C - C_0) dx. \quad (88)$$

Принимая во внимание (71), (85) и (87), получаем:

$$N_n = E\omega \left[K_n \frac{4a_n + b_n}{a_n(a_n + b_n)} - 3 \frac{\gamma_n}{b_n} \right]. \quad (89)$$

Подставив (79) в (89) и решив полученное уравнение, найдем

$$K_n = \gamma_n \frac{1 - \frac{12}{27} b \lambda n}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} C^n(\lambda) - \frac{4}{27} b \frac{\lambda^2 n^2 [4 + 4C^n(\lambda) + \lambda n]}{[1 + C^n(\lambda)][1 + C^n(\lambda) + \lambda n]}}, \quad (90)$$

$$C^n(\lambda) = \sqrt{1 + \lambda^2 n^2}, \quad b = \frac{D''\omega}{D_{\phi}}.$$

Таким образом, мы нашли функцию $C(x, y)$, описывающую поле концентраций углерода в аустените. Из условий (43) находим:

$$C_0 + K_0 + \sum_{n=1}^{\infty} K_n = C_0^c, \quad (91)$$

$$C_0 + K_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n K_n = C_0^f. \quad (92)$$

Вычтем выражение (91) из (92) и подставим в результат значение γ_n ; тогда

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda, b) &= \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[1 - \frac{12}{27} b \lambda m \right] \frac{\sin \frac{\pi l_c}{S_0} m}{m}}{C^m(\lambda) - 1 + \frac{8}{27} b \frac{\lambda^2 m^2 [4 + 4C^m(\lambda) + \lambda m]}{[1 + C^m(\lambda)][1 + C^m(\lambda) + \lambda m]}} = \\ &= \frac{C_0^f - C_0^c}{C_c - C_f}, \quad m = 2n + 1. \end{aligned} \quad (93)$$

Значение b меняется в зависимости от температуры превращения. В интервале температур от 723 до 500°С значение b изменяется от 1,4 до 2,3. На рис. 17 показана функция $\Phi(\lambda, b)$ при $b = 2,3$ (кривая 1) и $b = 1,4$ (кривая 2). Вычисленные по формуле

$$v = \frac{4\pi D_{\phi}}{S_0 \lambda} \quad (94)$$

значения скорости бокового роста перлитного зерна в зависимости от температуры превращения показаны на рис. 18 кривой 1. Расчет по формуле (47) ($b = 0$) дает кривую 3. На этом же рисунке показаны экспериментальные данные для двух промышленных эвтектоидных сталей³⁵ (кривые 4, 5) и высокочистой эвтектоидной стали³⁶ ($C = 0,93\%$, $Si = 0,002\%$,

$Mn < 0,004\%$; кривая 2). Из рисунка видно, что учет влияния концентрационных напряжений значительно увеличивает теоретическое значение скорости бокового роста перлитного зерна и приближает его к найденному экспериментально.

Зная распределение концентраций углерода в аустените, не представляет

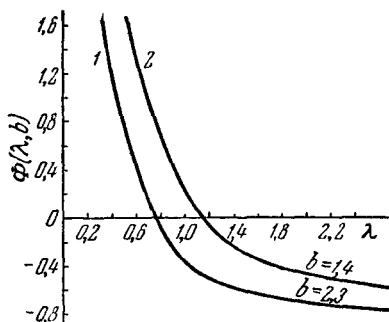


Рис. 17. Значения функций $\Phi(\lambda, b)$ для $b=2,3$ (кривая 1), $b=1,4$ (кривая 2).

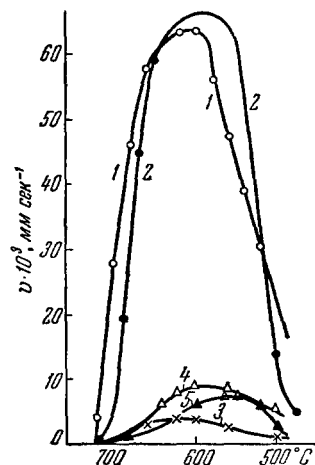


Рис. 18. Скорость бокового роста перлитного зерна.

1. Данные расчета по формуле (94); 3. по формуле (47) и опытные данные для высокочистой эвтектоидной стали 2 и промышленных сталей 4, 5, 6.

труда найти соответствующие поля концентрационных напряжений⁴⁸, которые аналитически выражаются следующими формулами:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= E\omega \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left[\left(3b_n \gamma_n - \frac{K_n b_n^2 (4a_n + b_n)}{a_n (a_n + b_n)} \right) - \gamma_n - \frac{K_n b_n^2}{a_n^2 - b_n^2} \right] e^{-b_n x} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{K_n b_n^2 e^{-a_n x}}{a_n^2 - b_n^2} \right\} \cos b_n y, \\ \sigma_{yy} &= -E\omega K_0 e^{-a_0 x} + E\omega \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left[\left(\frac{K_n b_n^2 (4a_n + b_n)}{a_n (a_n + b_n)} - 3\gamma_n b_n \right) x + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{K_n b_n^2}{a_n^2 - b_n^2} + 4\gamma_n - \frac{2K_n b_n (4a_n + b_n)}{a_n (a_n + b_n)} \right] e^{-b_n x} - \frac{K_n a_n^2 e^{-a_n x}}{a_n^2 - b_n^2} \right\} \cos b_n y, \\ \tau_{xy} &= E\omega \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left[\left(3b_n \gamma_n - \frac{K_n b_n^2 (4a_n + b_n)}{a_n (a_n + b_n)} \right) x - \frac{K_n b_n^2}{a_n^2 - b_n^2} - 4\gamma_n + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{K_n b_n (4a_n + b_n)}{a_n (a_n + b_n)} \right] e^{-b_n x} + \frac{K_n a_n b_n}{a_n^2 - b_n^2} e^{-a_n x} \right\} \sin b_n y. \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

По формулам (95) можно получить кривые, характеризующие поля концентрационных напряжений перед фронтом перлитного превращения (рис. 19, а—е). Условие перехода материала в пластическое состояние теперь запишется в форме⁴⁴

$$f(\sigma) = \sqrt{\frac{1}{4}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + \tau_{xy}^2} \geq \frac{\sigma_s}{2}. \quad (96)$$

На рис. 20 видно, на какое расстояние от поверхности раздела фаз простирается область, в которой может реализоваться пластическая дефор-

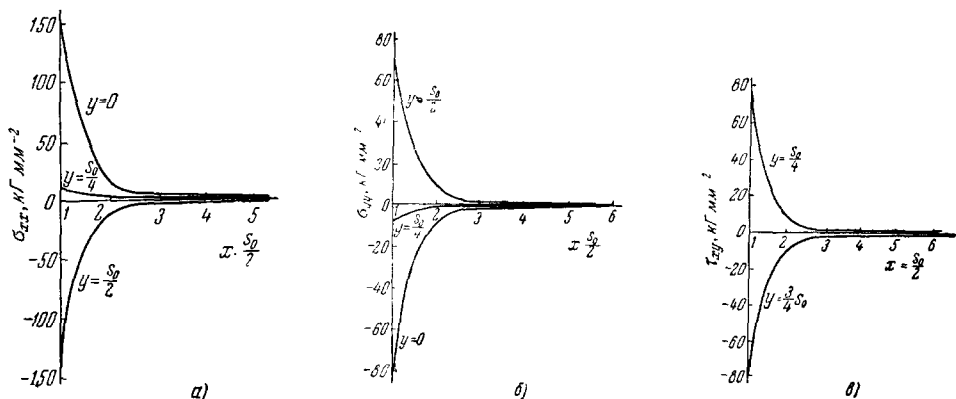


Рис. 19. Составляющие тензора напряжений. а) σ_{xx} , б) σ_{yy} , в) τ_{xy} для значений $y=0, s_0/4, s_0/2, 3/4 s_0$.

мация. Ясно, что пластическое течение материала, как и в случае сферического центра, приводит к частичной релаксации концентрационных напряжений и, следовательно, к некоторому уменьшению их влияния.

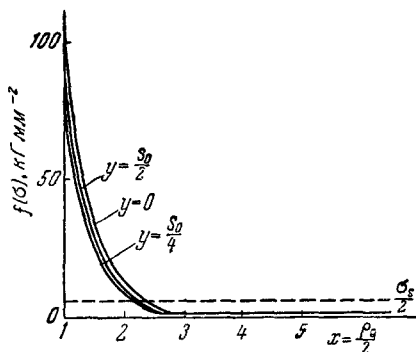


Рис. 20. Условие возникновения пластической деформации у фронта перлита, пунктирная линия — для $\frac{\sigma_s}{2}$.

4. Кинетика распада пересыщенных твердых растворов в двухкомпонентных системах

Рассмотрим теперь факторы, определяющие кинетику фазовых превращений в двухкомпонентных твердых растворах. Таких факторов два: скорость перестройки решетки растворителя и скорость диффузии растворенного компонента. Будем для конкретности говорить о выделении феррита из переохлажденного аустенита доэвтектоидного состава. Как было показано

выше, до $\varrho = \varrho_{гр} > \varrho_{кр}$ скорость процесса определяется перестройкой решетки железа, при $\varrho > \varrho_{гр}$ лимитирующим звеном процесса делается диффузия углерода. Если τ — время, необходимое для дорастания центра до граничного размера $\varrho_{гр}$, то скорость роста ферритного центра описывается формулой (4), при $t > \tau$ — выражением (17). Зарождение центров происходит как в однокомпонентной системе и может быть рассчитано по формуле (3). Учтя сказанное, в общем случае получим⁴⁹

$$t_{\eta} = \left[-\frac{15h \ln(1-\eta)}{8\pi R T D_0^{3/2} \beta^3} \exp\left(\frac{W + U + \frac{3}{2}Q}{RT}\right) - \frac{5\pi^3 d^{12} (\Delta F_0)^3 \tau^4}{8 \cdot 3^6 h^3 D_0^{3/2} \beta^3} \exp\left(\frac{\frac{3}{2}Q - 3U}{RT}\right) + \tau^{5/2} \right]^{2/5}. \quad (97)$$

При $t \ll \tau$ кинетика превращения определяется скоростью перестройки и может быть описана формулой (10). При условии лимитирующей роли скорости диффузии углерода

$$t_{\eta} = \left[-\frac{15h \ln(1-\eta)}{8\pi RT \beta^3 D_0^{3/2}} \right]^{2/5} \cdot \exp \left[\frac{\frac{2}{5}(W+U) + \frac{3}{5}Q}{RT} \right]. \quad (98)$$

По формуле (18) можно рассчитать значения $x_{gr} = Q_{gr}/Q_{кр}$. Полагаем $C_0 = 0,5\%$. Отсюда по (26) находим $D_0 = 0,1 \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$. Величину энергии активации процесса перестройки решетки железа $\text{Fe} \gamma \rightarrow \text{Fe} \alpha$ в углеродистой стали принимаем равной среднему арифметическому энергий активации рекристаллизации в α - и γ -железе⁵⁰. Оказывается, что $U = 35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $r_{\alpha} = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Значение σ практически не влияет на определение Q_{gr} , так как Q_{gr} , как правило, значительно больше $Q_{кр}$, а σ входит только в последнюю величину. Непосредственный расчет показывает, что в нашем случае

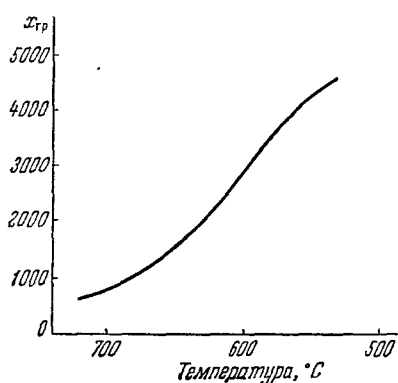


Рис. 21. Значения x_{gr} в углеродистой стали при различных температурах превращения.

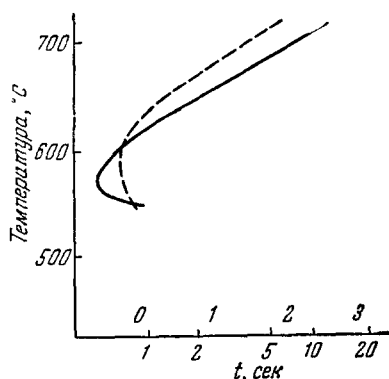


Рис. 22. Кривые, характеризующие кинетику изотермического распада аустенита нелегированной стали по данным опыта (сплошная кривая) и по расчету (пунктирная кривая). Превращение прошло на 5%.

x_{gr} увеличивается при уменьшении температуры в соответствии с кривой, показанной на рис. 21. Таким образом, если до температуры 650°C процесс лимитируется диффузией углерода, то в интервале температур 650 — 600°C значение механизма перестройки решетки железа возрастает, а ниже 600°C становится определяющим. Из изложенного следует, что до 650°C кинетику превращения можно рассчитывать по формуле (98), а ниже — лишь по формуле (97).

На рис. 22 сплошной линией представлена кинетическая кривая превращения на 5% аустенита стали с 0,45% углерода⁵¹ (пунктир — кинетическая кривая по данным расчета). Для проведения расчета нам необходимо значение σ , входящее в величину W . Точных данных об этой величине нет. Будем ее считать свободным параметром теории. Косвенным подтверждением правильности наших рассуждений является разумный порядок значений σ , дающих удовлетворительное совпадение расчетных данных с результатами опыта. В нашем случае оказывается *)

$$\sigma = 40 + 0,36(996 - T). \quad (99)$$

*) Во всех дальнейших формулах для σ эта величина дается в $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Хотя ΔF_0 меняется от содержания углерода, в данном расчете приближенно принимаем, что изменение свободной энергии при переходе $\gamma \rightarrow \alpha$ описывается формулой (48).

Анализ кинетики перлитного превращения может быть проведен путем теоретического построения кинетических кривых и их сравнения с данными опыта⁵². Расчет кинетики перлитного превращения при определяющей роли скорости перестройки решетки дает результат, изображенный на рис. 23 кривой 2. При получении приведенных данных было учтено, что в эвтектоидной стали содержание углерода 0,8%, а так как увеличение содержания углерода уменьшает энергию активации самодиффузии железа по закону⁵³

$$U = U_0(1 - 0,4C\%), \quad (100)$$

то в нашем случае $U = 30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($U_0 = 45 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

При расчете кинетики полагаем, что центры перлитного превращения растут как сферы. Основанием для этого служит примерное равенство

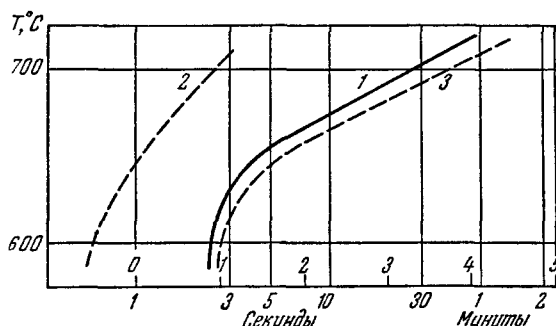


Рис. 23. Кривые, характеризующие кинетику изотермического (перлитного) распада аустенита нелегированной стали.

Превращение прошло на 50%. 1 — данные опыта; 2 — рассчитано по определяющей роли перестройки решетки железа $\gamma \rightarrow \alpha$; 3 — рассчитано по определяющей роли диффузии углерода.

углерода. Так как при расчете ведущей фазой считался цементит, то для проведения расчетов понадобилось значение поверхностного натяжения на границе аустенит — цементит, которое принималось

$$\sigma_{ac} = 48 + 0,3(993 - T). \quad (101)$$

Следует отметить, что некоторый произвол в выборе значений σ в настоящей работе и возможное уточнение изменений свободной энергии при образовании центров новой фазы не могут отразиться на общих выводах, так как в соответствующие уравнения величина работы образования критического зародыша W входит в одинаковой степени, а потому не определяет относительного расположения расчетных кривых 2 и 3⁵².

Результаты настоящего исследования показывают, что предположения авторов⁵⁵ о контролирующей роли перестроечного механизма при эвтектоидном превращении в углеродистой нелегированной стали не могут считаться справедливыми для области температур 723—600° С. Это предположение в работе⁵⁵ было вызвано недостаточностью обычного объяснения механизмом диффузии углерода перлитного превращения в высокоуглеродистых эвтектоидных нелегированных сталях. Учет влияния на диффузию концентрационных напряжений, возникающих при перлитном превра-

боковой и торцевой скоростей роста перлита⁵⁴. Расчет, если принять лимитирующую роль диффузии углерода, проведенный с учетом влияния концентрационных напряжений, дает результат, показанный на рис. 23 кривой 3. На этом же рисунке даны результаты⁵¹ экспериментального исследования перлитного превращения в углеродистой стали ($\eta = 0,5$) — кривая 1. Ясно, что в данном случае перлитное превращение не лимитируется скоростью полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ и, следовательно, определяется диффузией

щении, дает хорошее совпадение с опытом значений скорости роста перлита по уравнению (94), тогда как в работе⁵⁵ подобраны эмпирические постоянные для искусственного привязывания уравнения вида (7), описывающего рост перлита, к опытным кривым.

IV. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

При рассмотрении распада пересыщенного твердого раствора в трехкомпонентной системе прежде всего необходимо выяснить влияние дополнительного элемента на величину $x_{гр}$. Этот эффект выражается в изменении C_∞ , $C_{н.ф.}$, U , Q , D_0 , σ . В качестве иллюстрации указанного положения рассмотрим кинетику распада аустенита легированной стали доэвтектоидного состава, т. е. системы железо — углерод — легирующий элемент (Cr, Mo и др.). Легирующий элемент меняет положение фазовых границ диаграммы

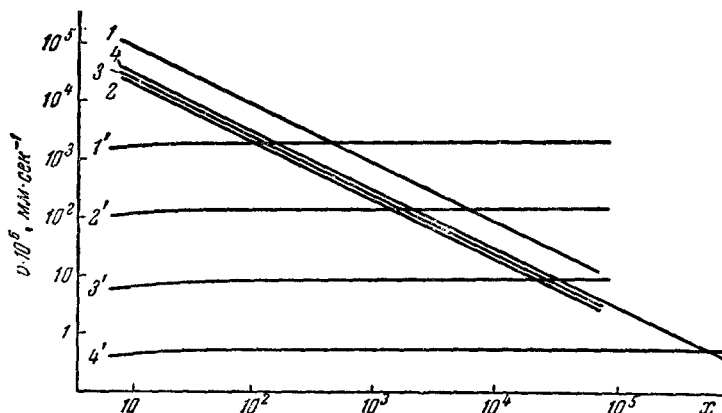


Рис. 24. Графики, соответствующие формулам (4) и (24) для определения $x_{гр}$ при росте ферритного зерна в нелегированной стали (1) и в хромистых сталях (2, 3, 4) с содержанием хрома 3, 6, 9% при температуре превращения 720°C .

равновесия сплавов и, следовательно, C_∞ и $C_{н.ф.}$. Кроме того, наличие легирующего элемента обуславливает изменение перечисленных выше характеристик процесса U , Q , D_0 , σ . Указанное положение, разумеется, справедливо только в том случае, когда диффузия самого легирующего элемента не затормаживает ход процесса.

Проведем расчет изменения $x_{гр}$ при температуре 720°C и различных содержаниях хрома (содержание углерода 0,5%). На рис. 24 показана зависимость $\frac{dQ}{dt}$ от x , вычисленная по формуле (24) — кривые 1—4 и по формуле (4) — кривые 1'—4'. Точки пересечения соответствующих кривых (1—1', 2—2', 3—3', 4—4') определяют значение $x_{гр}$ для каждой стали. C_∞ и $C_{н.ф.}$ находим по диаграмме состояния⁵⁶, экстраполируя до низких температур границу γ -области для определенного содержания легирующего компонента. Например, при легировании 5% Cr

$$C_\infty^I = 0,48 + 0,016(1083 - T). \quad (102)$$

Влияние легирования на D_0 и Q рассматривается в работе⁵⁷. При легировании хрома (до 7%) D_0 возрастает до $0,21 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, а Q до $38900 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сопоставление имеющихся данных⁵⁸ о поверхностном натяжении между ферритом и аустенитом приводит к выводу об его уменьшении при легиро-

вании (при легировании хромом—до $20 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$). Полагаем

$$\sigma_{af} = 22 + 0,3(993 - T). \quad (103)$$

Вычисление ΔF_0 проводим в соответствии с работой ³¹:

$$\Delta F_0 = N_{\text{Fe}} \Delta F_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + N_{\text{C}}(10500 - 3,425T) + \Delta F_* + \sum N_i K_i, \quad (104)$$

где N_i — молярные доли легирующих добавок, K_i — зависящие от температуры постоянные легирования, а остальные величины те же, что и в формуле (37). При легировании хромом ⁴⁹

$$K_i(T) = 1200 - 1,5(T - 500). \quad (105)$$

Изменение U при легировании условно принимаем соответствующим зависимости энергии активации самодиффузии железа в аустените ⁵⁷ от

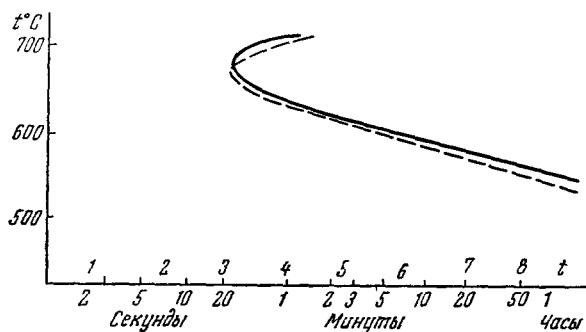


Рис. 25. Кривые, характеризующие кинетику изотермического распада аустенита в стали с 0,4% С и 8,5% Сг по данным опыта (сплошная линия) и по расчету (пунктирная линия).

Превращение прошло на 5%.

легирования. Аналитически эту зависимость в случае легирования хромом можно выразить так:

$$U = U_0(1 + 0,044C), \quad (106)$$

что согласуется с экспериментальными данными. Легирование значительно увеличивает $x_{\text{гр}}$. Даже для температуры превращения в 720°C при легировании 6% Сг значение $x_{\text{гр}}$ по порядку величины равно десяткам тысяч. Таким образом, в кинетике превращения аустенита легированной хромом стали лимитирующим процессом является механизм перестройки решетки и кинетическая кривая описывается формулой (10).

На рис. 25 сплошной линией представлена кривая превращения 5% аустенита в стали с 0,4% С и 8,5% Сг по данным работы ⁵⁹. Пунктирная кривая соответствует расчетам по формуле (10). По-видимому, аналогично действуют на кинетику выделения феррита из аустенита и некоторые другие легирующие добавки.

Рассмотрим теперь изменение кинетики выделения феррита из переохлажденного аустенита при изменении содержания углерода. В данном случае анализ лимитирующего механизма оказывается удобным проводить по времени достижения центром граничного размера ⁶⁰

$$\tau = \frac{q_{\text{гр}}^2}{4\beta^2 D} = D_0 \left(\frac{C_\infty^f - C_{\text{н. ф}}}{C_0 - C_{\text{н. ф}}} \right)^2 \left(\frac{27h}{32\pi r_a^4 \beta \Delta F_0} \right)^2 \exp \left(\frac{2U - Q}{RT} \right). \quad (107)$$

Вычисление τ показывает, что приведенное выше условие ($\tau \gg t$) применимости формулы (10) здесь выполняется.

На рис. 26 пунктирными кривыми представлены результаты расчета по формуле (10): $1'$ — для стали с 0,05% С и 8,5% Cr, $2'$ — для стали с 0,04% С и 8,5% Cr ($\eta = 0,05$). Сплошные кривые 1 и 2 характеризуют превращение аустенита в этих сталях по данным работы⁵⁹. В соответствии с (106) величина U_0 для этой стали 58 ккал·моль⁻¹. Значения σ_{af} при 720° соответственно 17 и 22 эрг·см⁻². Влияние углерода в легированных сталях на величину энергии активации перестройки решетки Feγ → Feα противоположно влиянию таких легирующих добавок, как хром. То же относится и к величине межфазного поверхностного натяжения σ_{af} . Наблюдаемое на опыте ускорение превращения аустенита с увеличением содержания углерода в легированных сталях следует объяснить тем, что увеличение работы образования критического зародыша за счет увеличения σ_{af} и уменьшения ΔF_0 не перекрывает уменьшения U , так как в показателе степени в (10) участвует лишь $\frac{1}{4} W$. В противном случае может происходить замедление распада аустенита в легированных сталях.

В углеродистых сталях при увеличении содержания углерода уменьшение величины энергии активации перестройки решетки невелико, но возрастание поверхностного натяжения заметно. Поскольку кинетика превращения описывается уравнением (98), решающее влияние оказывает замедление диффузионных процессов (через величину β) и в целом происходит уменьшение скорости распада аустенита.

Для выяснения влияния легирующих элементов на кинетику перлитного превращения необходимо выяснить зависимость величин I и σ от концентрации легирующих добавок и температуры превращения T . В соответствии с имеющимися представлениями о механизме перлитного превращения в легированных сталях⁶¹ рост перлита происходит либо без предварительного диффузионного перемещения легирующих элементов в аустените, либо непосредственно связан с их перераспределением. В первом случае при эвтектоидном распаде образуется двухфазная пластинчатая структура периода S_0 из феррита и цементита с содержанием легирующего элемента, мало отличающимся от его содержания в исходном аустените. Во втором случае образующаяся пластинчатая структура состоит из феррита и карбида, а возникновение перлитной колонии будем считать начинающимся с зарождения карбидных центров, например $(\text{FeMe})_7\text{C}_3$ или $(\text{FeMe})_3\text{C}$, и может быть описано формулой (3).

Скорость бокового роста перлитного зерна в исходный легированный аустенит определяется скоростью наиболее медленного из необходимых для протекания эвтектоидного превращения процесса. Если формируется ферритно-цементитная структура, то такими процессами являются перестройка решетки железа и диффузия углерода. При непосредственном же образовании ферритно-карбидной смеси, кроме того, должна происходить диффузия легирующего элемента, приводящая к его высокой концентрации в карбиде.

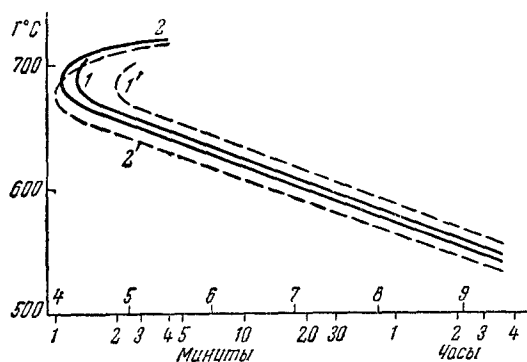


Рис. 26. Кривые, характеризующие кинетику изотермического распада аустенита в сталях.

Превращение прошло на 5%. 1 — 8,5% хрома и 0,05% углерода, 2 — 8,5% хрома и 0,04% углерода (опытные данные); 1' — 8,5% хрома и 0,05% углерода; 2' — 8,5% хрома и 0,04% углерода (расчетные данные).

Скорость роста перлитного центра при определяющей роли перестройки решетки описывается формулой (7). Легирование может значительно увеличить энергию активации перестройки решетки железа. Расчет по формуле (7) скорости роста перлита при эвтектоидном превращении в легированной стали для 700°C дает $0,03\text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}$, что в сотни раз превосходит наблюдаемые на опыте значения. В хромистой стали (8,5% Cr, $U_0 = 47\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) скорость роста по расчету получается равной $1\cdot 10^{-5}\text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}$, т. е. значительно ближе к наблюдаемой на опыте. Таким образом, введение легирующих элементов может замедлить скорость перестройки решетки основного компонента и сделать последний процесс лимитирующим кинетику превращения твердого трехкомпонентного раствора.

Вычисление скорости роста перлитных зерен, обеспечиваемой диффузией углерода в легированном аустените, проводим в соответствии с формулой (94). По (76) и (77)

$$v = \frac{4\pi D_0}{S_0 \lambda} \left(1 + \frac{7}{3} \frac{r_0 \bar{C} E \omega^2}{RT} \right) e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (108)$$

Легирование изменяет в (108) D_0 , Q , S_0 , λ , b , C_{ac} , C_{aj} , C_c (при образовании карбидов). В хромистой стали (8,5% Cr) расчет скорости роста перлита по (108) дает значения, превышающие наблюдаемые на опыте.

При вычислении скорости роста перлита, лимитируемой диффузионным перераспределением легирующего элемента в аустените, ход рассуждений такой же, как и в рассмотренном выше случае лимитирующего влияния диффузии углерода, но все характеристики процесса относятся к перемещению атомов легирующего элемента. Для скорости роста получаем

$$v = \frac{4\pi D_{0k}}{\lambda_k S_0} (1 + k) e^{-\frac{Q_k}{RT}}, \quad (109)$$

где D_{0k} и Q_k — диффузионные параметры легирующего элемента в аустените, λ_k определяется из уравнения

$$\Phi(\lambda_k, b) = \frac{C_0^t - C_0^k}{C_k - C_t}, \quad (110)$$

подобного (93), k — поправка, учитывающая влияние концентрационных напряжений. Как показано в работе ⁵²,

$$v < \frac{80\pi D_{0k}}{S_0} e^{-\frac{Q_k}{RT}}. \quad (111)$$

В хромистой стали ($C_0 = 8,5\%$ Cr) образуются карбиды $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ и при более низких температурах $(\text{FeCr})_3\text{C}$. По ⁶² $D_{0k} = 10\text{ см}^2\cdot\text{сек}^{-1}$, $Q_k = 75\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. При температуре распада 700°C S_0 достигает $1\cdot 10^{-4}\text{ см}$. По (111)

$$v < 10^{-11}\text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}. \quad (112)$$

Таким образом, перлитное превращение в хромистых сталях не может лимитироваться диффузионным перераспределением хрома, так как скорость роста перлитных зерен была бы на 6—7 порядков меньше наблюдаемой. В этом случае карбидообразование происходит в уже образовавшейся цементитно-ферритной смеси. Аналогичное положение имеет также место, по-видимому, при легировании марганцем, никелем и некоторыми другими элементами с большой энергией активации диффузии. В ряде случаев, например при легировании Мо, скорость роста перлита определяется диффузией легирующих элементов. Вычисление по уравнению (109) скорости роста перлита при распаде аустенита (675°C) в молибденовой стали (0,5% Мо) показывает, что в этом случае $v = \sim 10^{-9}\text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}$ ($D_{0k} = 0,1\text{ см}^2\cdot\text{сек}^{-1}$,

$Q_k = 59 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ }^{62}$). Экспериментальное определение скорости роста перлита для этой стали дает $2 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{сек} \text{ }^{163}$. В молибденовых сталях не исключена возможность непосредственного распада аустенита на феррит и специальный карбид, что и наблюдается на опыте¹⁸. Однако этот вопрос требует особого рассмотрения.

Анализ уравнений, описывающих течение процесса при лимитирующей роли перестройки решетки и диффузии углерода, показывает, что основное влияние на кинетику перлитного превращения будет оказывать изменение величин, стоящих в экспоненте: U , Q , W . Изменение разности $U - Q$ при легировании является критерием, определяющим тип кинетики перлитного превращения и возможность описания его при лимитирующей роли того или иного из указанных механизмов.

На рис. 27 сопоставлены данные о кинетике перлитного превращения ($\eta = 0,5$), рассчитанные при определяющей роли перестройки решетки железа $\gamma \rightarrow \alpha$ (кривая 2), диффузии углерода (кривая 3) и экспериментальные данные⁵⁹. Из рисунка видно, что в рассматриваемом случае определяющим кинетику перлитного превращения процессом является перестройка решетки. Это подтверждает, в соответствии с результатами работы⁶¹, мнение, что в легированных сталях процессом, определяющим кинетику перлитного превращения, может являться перестройка решетки. тогда как в нелегированных и низколегированных сталях эту роль играет диффузия углерода. Анализ изменения энергии активации перестройки решетки и диффузии углерода показывает, что кинетика перлитного превращения в хромистых сталях при содержании хрома, превосходящем 2,5%, определяется кинетикой полиморфного превращения.

Аналогичный анализ может быть проведен и для сталей другого состава. Рассмотрение случаев определяющей роли диффузии легирующих элементов, обеспечивающей образование специальных карбидов, требует более глубокого изучения термодинамических характеристик последних.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Сложность и многообразие факторов, влияющих на течение процессов, происходящих при изотермической выдержке переохлажденных твердых растворов, делают возможным их количественное теоретическое рассмотрение только на основании физически обоснованной схемы механизма процесса. Сравнение результатов расчета с данными опыта служит контролем правильности выбранной схемы и, таким образом, позволяет выяснить наиболее существенные факторы, определяющие особенности данного явления, и отбросить второстепенные, играющие побочную роль.

Анализ кинетики фазовых превращений в однокомпонентной системе приводит к заключению, согласно которому в этом случае скорость

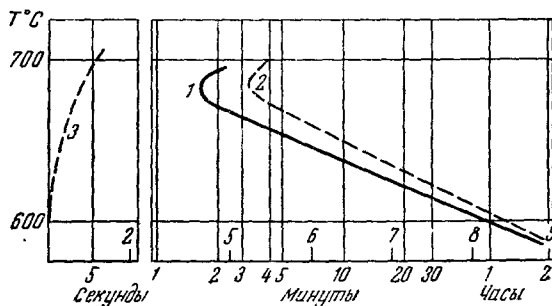


Рис. 27. Кривые, характеризующие кинетику изотермического (перлитного) распада аустенита в стали с 0,4% С и 8,5% Cr.

Превращение прошло на 50%. 1 — данные опыта; 2 — рассчитано по определяющей роли перестройки решетки железа $\gamma \rightarrow \alpha$; 3 — рассчитано по определяющей роли диффузии углерода.

роста центра новой фазы определяется скоростью прохождения атомов через потенциальные барьеры, препятствующие их переходу в структуру второй модификации. По мере удаления от критических размеров центр новой фазы растет с возрастающей скоростью; при достаточно больших размерах центра скорость его роста практически перестает зависеть от размеров. Рассмотрение процессов изотермического распада твердых растворов показывает, что здесь картина усложняется. На примере изотермического распада аустенита углеродистой стали можно видеть, что кинетика процесса и форма выделения новой фазы существенно зависят от исходного состава твердого раствора и температуры, при которой происходит фазовый переход. В верхней субкритической области $723\text{--}600^\circ\text{C}$ из переохлажденного аустенита доэвтектоидного состава выделяются сферические центры феррита, обедненные углеродом по сравнению с исходным твердым раствором. Пока размеры центров близки к критическому, кинетика процесса определяется скоростью перехода атомов железа из решетки аустенита в решетку феррита. Начиная с определенного граничного размера, скорость диффузии углерода лимитирует процесс. Центры, размеры которых значительно превосходят критические, растут со скоростью, обратно пропорциональной квадрату корню времени. Сравнение с данными опыта приводит к заключению, что расчет правильно передает характер изменения скорости роста центра во времени, но численные значения рассматриваемой величины оказываются меньше, чем это следует из эксперимента.

В то время как центры новой фазы при распаде переохлажденного аустенита доэвтектоидного или заэвтектоидного состава состоят из одной фазы, центры эвтектоида (перлит), возникающего при распаде переохлажденного аустенита, содержащего примерно $0,8\%$ C, состоят из перемежающихся пластинок феррита и цементита. Вычисление постоянной во времени скорости продвижения краев таких пластинок показывает, что расчет приводит к такой же зависимости этой величины от температуры превращения, как и эксперимент. Однако, давая правильный порядок величины скорости роста центров перлитного превращения при сравнении с данными опытов, проведенных с промышленными эвтектоидными сталями, теория значительно расходится с данными эксперимента в случае эвтектоидной стали высокой чистоты, приводя к значениям скорости бокового роста перлитного зерна, в $10\text{--}15$ раз меньшим, чем полученные из опыта.

Таким образом, как и в случае роста ферритного центра, в расчетной схеме, очевидно, упущен какой-то фактор, ускоряющий процесс. Этим фактором, как указал С. Т. Конобеевский, следует считать напряжения, возникающие в результате превращения и придающие процессу автокаталитический характер. Расчет скорости роста центра новой фазы с учетом напряжений, возникающих в процессе самого превращения, значительно приближает вычисленные значения этой величины к найденным в результате экспериментов. Расчет поля напряжений вокруг центра новой фазы, приведенный выше, позволяет указать области, в которых возможно возникновение пластической деформации. Они оказываются расположенными у границы раздела фаз. Круг вопросов, связанных с расчетом напряжений, вызванных фазовым превращением, тесно примыкает к проблеме упрочнения сплавов в результате появления в них дисперсных выделений новой фазы⁶⁴.

В трехкомпонентных системах третий элемент может существенно изменить величину упомянутого выше граничного размера центра Q_{gr} новой фазы и, таким образом, ослабить или усилить роль механизма перестройки решетки в процессе фазового превращения. Так, например, в системе железо—углерод—хром влияние хрома приводит к значительному увеличе-

нию σ_{gr} и, следовательно, возрастанию влияния перестроечного механизма. При фиксированном содержании хрома с увеличением количества углерода происходит ускорение процесса за счет изменения соотношения факторов, определяющих его кинетику. Наконец, при перлитном превращении добавление хрома обуславливает преобладающее действие механизма перестройки.

Изложенные теоретические соображения целесообразно развить в направлении охвата большего числа различных систем и уточнения различных термодинамических и кинетических характеристик процессов, фигурирующих в расчетах. Кроме того, для более поздних стадий процесса необходим учет взаимодействия центров новой фазы. Весьма важно обобщение теории на случай неизотермических процессов.

В последние годы все яснее выступает роль различного рода дефектов в процессе фазовых превращений (дислокации, границы зерен, скопления вакансий и т. п.). Так, например, ускорение диффузионных процессов у границ зерен поликристаллических сплавов приводит к преимущественному протеканию распада твердого раствора в этих областях, при отпуске стали возможно выпадение карбидов непосредственно на дислокациях, наличие микропустот влияет на кинетику графитизации чугунов и т. п. Указанные эффекты могут играть важную роль, особенно при распаде твердых растворов при относительно низких температурах. Однако в области изучения кинетики распада твердых растворов с учетом неоднородности исходной среды еще мало надежных экспериментальных данных, а также отчетливых теоретических представлений, хотя имеются отдельные попытки учета этого фактора. Проведение такого рода работ соответствует общему направлению развития науки о металлах, в которой внимание исследователей особенно привлекает изучение влияния различного рода структурных и концентрационных неоднородностей на свойства и течение процессов в металлах и сплавах. Таким образом, исключение из рассмотрения роли дефектов, сделанное в настоящем обзоре, можно считать упрощающим допущением, способным в отдельных случаях в какой-то мере повлиять на результаты расчетов при теоретическом описании процессов распада пересыщенных твердых растворов в реальных металлах и сплавах. Однако уже в принятом приближении, как показывает приведенный выше анализ, можно получить удовлетворительное объяснение некоторых особенностей изучаемых процессов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы металловедения и физ. металлов, М., Металлургиздат, Сб. за 1949, 1951, 1952, 1955, 1958 гг.
2. С. С. Штейнберг, Металловедение, т. I, М., Металлургиздат, 1952.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
4. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 12, 526 (1942).
5. Б. Я. Любков и А. Л. Ройтбурд, Проблемы металловедения и физ. металлов 5, 91 (1958).
6. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 9, 952 (1939).
7. Б. Я. Любков и А. Л. Ройтбурд, ДАН СССР 111, 630 (1956).
8. D. Turnbull and J. Fischer, J. Chem. Phys. 17, 71 (1949).
9. Б. Я. Любков, ДАН СССР 72, 273 (1950).
10. Б. Я. Любков, Проблемы металловедения и физ. металлов 5, 294 (1958).
11. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, сер. физ. № 3, 365 (1937).
12. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ 18, 29 (1948).
13. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ 18, 831 (1948).
14. C. Zener, J. Appl. Phys. 20, № 10, 950 (1949).
15. C. Zener, Metals Technology, № 11 (1946).
16. К. Смит, Основы физики сплавов, М., Металлургиздат, 1960.

17. Е. Ф. Петров, М. И. Лапшина и А. Л. Шварцман, ДАН СССР 121, 1021 (1958).
18. Р. И. Энтин, Превращения аустенита в стали, М., Металлургиздат, 1960.
19. И. М. Лифшиц и В. В. Слезов, ЖЭТФ 35, 479 (1958).
20. И. М. Лифшиц и В. В. Слезов, Физ. твердого тела 1, 1401 (1959).
21. Н. С. Фастов, Физ. мет. и металловед. 7, 354 (1959).
22. Б. Я. Любов, Труды НТО ЧМ 3, 39 (1955).
23. Б. Я. Любов, ДАН СССР 60, 795 (1948).
24. Б. Я. Любов, Проблемы металловедения и физ. металлов 1, 316 (1949).
25. М. Е. Блантер, Заводск. лаборатория, № 3 (1948).
26. В. Е. Неймарк, И. Б. Пилецкая, Проблемы металловедения и физ. металлов 3, 376 (1952).
27. А. А. Бочвар, Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, М., Гостехиздат, 1935.
28. Л. Н. Александров, Изв. вузов (Физика), № 4, 102 (1961).
29. М. П. Арбузов, Вопросы физ. металлов и металловедения, Киев, сб. № 6, 26 (1955).
30. Б. Я. Любов и А. Л. Ройтбурд, ДАН СССР 131, 809 (1960).
31. J. Fischer, J. Metals 185, 688 (1949).
32. W. Brandt, J. Appl. Phys. 16, 139 (1945).
33. Б. Я. Любов, ЖТФ 20, 872 (1950).
34. А. И. Гардин и А. И. Гуляев, ЖТФ 23, 2001 (1953).
35. И. Л. Миркин, Сб. трудов МИС (Оборонгиз) 18 (1941).
36. R. F. Mehl, F. C. Hull, R. A. Colton, Trans. AIME 150, 185 (1942).
37. W. S. Gorsky, Phys. Z. Sowjetunion 8, 457 (1935).
38. С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ 13, 200 (1943).
39. С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ 13, 418 (1943).
40. М. И. Захарова и Н. Ф. Ланко, Изв. АН СССР, сер. тех., № 7, 1015 (1946).
41. Б. Я. Любов и Н. С. Фастов, ДАН СССР 84, 939 (1952).
42. Н. Н. Лебедев, Температурные напряжения в теории упругости, М., Гостехиздат, 1937.
43. Б. Я. Любов, ЖТФ 20, 1344 (1950).
44. В. В. Соколовский, Теория пластичности, М., 1950.
45. А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., Металлургиздат, 1958.
46. Л. Н. Александров и Б. Я. Любов, ДАН СССР 74, 1081 (1950).
47. Л. Н. Александров и Б. Я. Любов, Проблемы металловедения и физ. металлов 2, 256 (1951).
48. Л. Н. Александров, Доповіді АН УРСР № 5, 337, (1953).
49. Л. Н. Александров и Б. Я. Любов, Проблемы металловедения и физ. металлов 5, 317 (1958).
50. И. С. Гаев и В. В. Половников, ЖТФ 25, 529 (1955).
51. Н. Ф. Болховитинов, Металловедение и термическая обработка, М., Машгиз, 1958.
52. Л. Н. Александров и Б. Я. Любов, Физ. мет. и металловед. 8, 216 (1959).
53. П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН СССР 80, 49 (1951).
54. Р. Ф. Мейль и У. К. Хагел, Успехи физ. металлов 3, 88 (1960).
55. J. Frye, E. Stansbury, D. McElroy, Trans. AIME 197, 219 (1953).
56. Э. Бейн, Влияние легирующих элементов на свойства стали, М., Металлургиздат, 1946.
57. П. Л. Грузин, ДАН СССР 100, 65 (1955).
58. Р. И. Энтин, Проблемы металловедения и физ. металлов 1, 275 (1949).
59. Л. И. Коган и Р. И. Энтин, Проблемы металловедения и физ. металлов 2, 204 (1951).
60. Л. Н. Александров, Физ. мет. и металловед. 7, 169 (1959).
61. Р. И. Энтин, Проблемы металловедения и физ. металлов 3, 105 (1952).
62. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкин, Н. С. Фастов, С. С. Горелик, Физическое металловедение, М., Металлургиздат, 1955.
63. R. W. Pagarrell and R. F. Mehl, Trans. AIME 194, 771 (1952).
64. Сб. «Структура и свойства металлов и сплавов», М., Металлургиздат, 1958.
65. Б. Я. Пинес, ЖТФ 24, 1521 (1954).