

**Тема II.12 Фазовые превращения в твердом состоянии**  
**Лекция II.12.15**

**А. Практическая необходимость использовать фазовые переходы в твердом состоянии**

ВОПРОС:

*В чем состоит практическая необходимость применять (а потому и исследовать) фазовый переход кристаллизации*

ОТВЕТ:

\*\*\*\*\* начало ответа на вопрос \*\*\*\*\*

В том, что металлы (из руды) плавят в жидком состоянии. Кроме того для получения сплавов компоненты нужно хорошо (однородно) перемешать, а это можно сделать именно в жидком состоянии. После чего металл/сплав необходимо закристаллизовать.

\*\*\*\*\* конец ответа на вопрос \*\*\*\*\*

Следующий вопрос:

*В чем практическая необходимость использовать фазовые переходы в твердом состоянии*

ОТВЕТ:

\*\*\*\*\* начало ответа на вопрос \*\*\*\*\*

- 1) Для устранения неизбежных недостатков процесса кристаллизации
- 2) Для различных применений требуется один и тот же металл/сплав, но в различных (например, кристаллических) модификациях.

\*\*\*\*\* конец ответа на вопрос \*\*\*\*\*

В Физическом Материаловедении фазовые превращения в твердом состоянии занимают главное, центральное место поскольку:

– для получения необходимой микроструктуры, необходимых свойств почти все промышленные сплавы

после кристаллизации подвергаются термообработке (при температурах ниже температуры плавления) в результате которой происходят дополнительные изменения в структуре и свойствах полученного при затвердевании сплава.

Недостатки процесса кристаллизации обусловлены:

- 1) неоднородной структурой слитка, Рис.1
- 2) ликвацией (сегрегацией) примеси – неоднородное распределение примеси по объему слитка, что обусловлено следующими факторами:
  - различной растворимостью примеси в жидкой и твердой фазах
  - оттеснением примеси фронтом кристаллизации
  - примесным переохлаждением
  - медленностью диффузионных процессов в твердом теле и относительно быстрым перераспределением примеси в жидкой фазе за счет перемешивания.

Выделяют два типа неравномерного распределения примеси:

- а) макроликвация или нормальная ликвация – это ликвация по слитку, обусловленная движением фронта кристаллизации
- б) микроликвация – внутрикристаллитная ликвация (сердцевина, образующаяся вначале, обогащена более тугоплавким компонентом); межкристаллитная ликвация (изменение состава от одного кристаллита к другому) обусловлена тем, что кристаллиты, начавшие расти позднее, растут из расплава обедненного тугоплавким компонентом.

**В. Описание фазовых превращений в твердом состоянии (ФПТС)**

Подход к описанию ФПТС такой же как и к описанию фазовых переходов кристаллизации.

А. Параметрами фазового превращения являются:

- 1) переохлаждение  $\Delta T$  системы
- 2) пересыщенность  $\Delta c$  системы
- 3)  $w_b$  – скорость (вероятность) зарождения центров новой фазы

- 4)  $v_g$  – скорость роста зародышей  
 5)  $r^*$  – критический размер зародыша

Б. Виды зародышеобразования:

- гомогенное
- гетерогенное

В. Условия начала фазового превращения:

- Свободная энергия новой фазы становится меньше свободной энергии старой фазы
- Поверхностная энергия раздела фаз препятствует образованию зародышей

Г. Специфические факторы ФПТС:

- ограниченная диффузионная подвижность
- влияние энергии упругой деформации (если удельные объемы фаз различны). Упругая энергия может изменять направление диффузии примесей (если примесь и матрица имеют различный атомный размер, то атомы меньшего размера, согласно принципа Ле-Шателье, будут диффундировать в ту часть, которая подвержена сжимающим напряжениям, для того чтобы уменьшить объем и по возможности уменьшит напряжения). Кроме того, наличие упругой энергии может приводить к скоррелированному перемещению (сдвиговому перемещению) целой группы атомов при когерентной границе (например, при мартенситном превращении).

### с. Различия фаз в твердом состоянии

ФПТС заключаются в образовании новых фаз, которые могут отличаться (от старой фазы) следующим:

- кристаллической структурой (аллотропные полиморфные превращения)
- химическим составом (расслоение твердых растворов)
- и кристаллической структурой и составом (распад пересыщенных твердых растворов и выделение избыточных фаз)

#### 1. Виды ФПТС по характеру превращения

- 1) Полиморфные (аллотропные) фазовые превращения

Например, изменение кристаллической структуры чистых металлов, которое происходит при повышении температуры (перегревая или переохлаждая фазу переводят ее в метастабильное состояние и тем самым инициируют переход). В основном такие переходы являются "Бездиффузионными" фазовыми превращениями.

- 2) Реакции выделения (в том числе твердофазные реакции)

Такие реакции протекают с изменением концентрации компонентов путем перераспределения их между фазами. Такие переходы относятся к типу "Диффузионных" фазовых превращения

- 3) Их сочетание

Примеры превращений, обусловленных переохлаждением, Рис.2.

(Превращения могут происходить и при изменении концентрации компонентов. Такие превращения – суть твердофазные реакции.)

### д. Условия протекания ФПТС

- 1) Наличие перегрева/переохлаждения (когда система переведена в область метастабильных состояний)

- 2) Наличие пересыщенности,  $\Delta c \neq 0$ .

Эти условия реализуются при выполнении следующих технологических операций:

- термообработка
- легирование
- химико-термическая обработка
- механическая обработка (создание внутренних напряжений)
- термомеханическая обработка

#### 1. Виды ФПТС по механизму протекания

- 1) Диффузионные
- 2) Бездиффузионные

## е. Характеристика бездиффузионных фазовых превращений

К бездиффузионным ФПТС относятся:

- полиморфные превращения в однокомпонентных системах
- превращения в стехиометрических соединениях (состав отвечает химической формуле без наличия дефектов кристаллической структуры)
- массивные превращения в твердых растворах.

Исходя из кинетики (скорости) превращения бездиффузионные ФПТС можно разделить на:

- мартенситные
- нормальные:

ФПТС названы нормальными, поскольку кинетика протекания для таких превращений (т.е., зависимость от температуры скорости превращения) подобна кинетике процессов кристаллизации.

- массивные:

Это нормальные превращения в сложнолегированных многокомпонентных сплавах. Такие превращения происходят без перераспределения компонентов между фазами. Массивными они названы, поскольку зерна новой фазы имеют вид бесформенных массивов (нет кристаллической огранки) – границы зерен извилистые.

### 1. Механизм нормального превращения

Рост области новой фазы происходит путем присоединения к новой фазе атомов, находящихся непосредственно вблизи границы раздела фаз. Причем, каждое элементарное движение через границу происходит независимо от других таких же перемещений. ("зарождение + рост"), Рис.3.

Единичные атомы перемещаются на расстояние  $R$  порядка межатомного. Рост фазы происходит по нормали к поверхности раздела (по нормали к границе).

Рост фазы будет происходить в том случае, если при увеличении размеров зерна выигрыш в изменении свободной энергии (с учетом объемной энергии, энергии поверхности раздела, упругой энергии и проч. факторов специфических для каждого конкретного случая) будет увеличиваться: (без вывода)

$$\frac{dn}{dt} = \left(-\frac{K}{T}\right) \epsilon n^* \frac{d(\Delta G)}{dn},$$

$dn/dt > 0$ , если  $d\Delta G/dn < 0$  – термодинамическая движущая сила. описывающая выравнивание химических потенциалов соседних фаз;

$K$  – кинетический параметр. При малом переохлаждении можно записать

$$K = \frac{\nu}{k_B} e^{-q/(k_B T)},$$

где  $\epsilon = 1/6$ ;  $n^*$  – число атомов вблизи границы раздела;  $\nu$  – частота колебаний атома;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $q$  – энергия активации самодиффузии.

В этом же приближении (малая величина перегрева) изменение радиуса сферического зародыша со временем можно записать в следующем виде:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{16\pi r_a^4 \theta_D}{9hT} e^{-q/(k_B T)} \Delta G_0 \left(1 - \frac{R}{R^*}\right).$$

В этой формуле не учитывается вклад упругой энергии (только объемная и поверхностная энергии учитываются);

форма зародыша – сферическая;

$\Delta G_0$  – изменение свободной энергии на единицу объема;

частота колебаний атома выражена через температуру Дебая (максимальная частота колебания атома)  $\nu = k_B \theta_D / h$  ( $h$  – постоянная Планка);

число атомов в объеме/на поверхности выражены через объем/площадь поверхности и атомный радиус  $r_a$ ;

критический радиус зародыша  $R^* = 2\sigma/\Delta G_0$ ; изменение свободной энергии (объемная и поверхностная части)

$$\Delta G(R) = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_0 + 4\pi R^2 \sigma.$$

При большой степени переохлаждения получается (без вывода):

$$\frac{dn}{dt} = -n^* \epsilon \nu \exp \left\{ -\frac{q + 0.5 \frac{d\Delta G}{dn}}{k_B T} \right\}.$$

Из этой формулы следует, что при большом переохлаждении зависимость скорости роста от температуры ослабляется тем сильнее, чем больше термодинамическая сила  $d\Delta G/dn < 0$  превращения.

Можно сказать, что энергия активации  $q$  необходимая для роста зародыша эффективно понижается за счет внутреннего выделения энергии – нет необходимости в флуктуационном изменении энергии за счет внешней среды. Необходимая энергия черпается из внутренних источников.

Например, слабая зависимость от температуры реализуется в случае мартенситных превращений.

## 2. Массивные превращения

В случае сильного переохлаждения или при большой скорости охлаждения, когда протекание диффузионных процессов затруднено, нормальные превращения могут протекать без перераспределения примесей между фазами. В этом случае говорят о массивных превращениях.

Если в процессе превращения происходят (частично) диффузионные процессы, то массивное превращение тормозится.

Фактически, такой тип превращений мы уже рассматривали, когда изучали неравновесную кристаллизацию бинарных растворов.

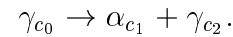
Повторим основные моменты:

– движущей силой такого превращения является понижение энергии системы, при переходе в новую фазу. Сама эта новая фаза, при этом, остается метастабильной – переход в истинное равновесное состояние требует перераспределения примесей, что затруднено при рассматриваемых условиях.

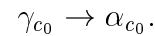
Массивные превращения могут происходить:

- в чистых компонентах
- в хим. соединениях стехиометрического состава
- в монотектоидных (?) сплавах

В равновесии фазовое превращение при понижении температуры от  $T_1$  (высокотемпературная  $\gamma$ -модификация) до температуры  $T_2$  можно представить в виде реакции



Если же процессы диффузии подавлены и превращение идет с образованием зародышей и нормального роста (без кооперативных перемещений атомов), то такое превращение называется массивным. Соответствующая реакция записывается как



Следует сказать, что, как следует из диаграммы, показывающей зависимость энергии Гиббса от температуры, такое превращение может происходить только в ограниченной температурно-концентрационной области, Рис.4.

Так в сплавах с концентрацией правее  $c_i$  массивное превращение не происходит. Это объясняет почему процессы диффузии замедляют массивное превращению:

- Собственно массивное превращение состоит в переходе из высокотемпературной  $\gamma$ - в низкотемпературную  $\alpha$ - фазу.
- Если бы процессы диффузии протекали нормально, то  $\gamma$ -фаза превратилась бы в две фазы ( $\alpha$  и  $\gamma$ ) с различным составом.
- При процессах диффузии протекающих только частично, выделяется фаза  $\alpha$  с составом изменяющимся от  $c_0$  до  $c_1$ , а состав оставшейся фазы  $\gamma$  частично изменяется (вследствие протекающих процессов диффузии) от  $c_0$  до  $c_2 > c_i$ . После чего массивное превращение останавливается.

## 3. Мартенситные превращения

Как мы уже говорили на одной из прошлых лекций, мартенситное превращение основано

на кооперативном движении большого числа атомов. Атомы смещаются на небольшие расстояния. При этом ближайшие соседи остаются ближайшими соседями.

Мартенситное превращение можно рассматривать как деформацию кристаллической решетки с инвариантной плоскостью.

Сейчас давайте рассмотрим несколько примеров того, как может происходить деформация кристаллической решетки при мартенситном превращении.

А. Образование новой фазы в результате пластической деформации по механизму двойникования (деформация при инвариантной решетке).

Двойником в кристаллографии называют зеркальное отражение кристаллической решетки относительно какой-то плоскости (плоскости двойникования), Рис.5

Плоскостью двойникованию может служить как некоторая кристаллографическая плоскость (в этом случае говорят о когерентной двойниковой границе – если, конечно, граница двойника совпадает с плоскостью двойникования, чего, впрочем, может и не быть).

Плоскостью двойникования может также служить и плоскость (не произвольная, а вполне определенная для данного типа кристаллической структуры) не являющаяся кристаллографической плоскостью.

При двойниковании тип кристаллической решетки не изменяется, однако изменяется форма зерна (кристаллита), подвергнувшегося пластической деформации двойникования – сферическое зерно превращается в эллипсоидальное (сплав без текстуры превращается в сплав с текстурой).

**Кристаллографическое описание фазового перехода (кооперативного типа) как деформации решетки основано на условии соответствия всех узлов исходной решетки и решетки новой фазы**

При этом, для установления такого соответствия, выбирают элементарные

ячейки старой и новой фаз таким образом, чтобы они содержали одинаковое число атомов. (Известно, что элементарную ячейку – периодически повторяемую часть кристаллической решетки – можно выбрать несколькими способами).

На примере двойникования О.Ц.К. кристалла мы покажем каким образом устанавливается такое соответствие. Кроме того, двойникование может рассматриваться как превращение не связанное с движущей силой обусловленной разностью энергий фаз. Можно рассматривать, что такое превращение является кооперативным изменением положения атомов. Двойникование приводит к изменению механических свойств металла, поэтому может рассматриваться как превращение в твердом состоянии.

На Рис.6 подробно представлена схема двойникования.

– Выбрана атомная плоскость  $(1\bar{1}0)$ .

– Плоскость двойникования  $(112)$  с направлением скольжения  $[\bar{1}\bar{1}2]$

Б. Дислокационная модель полиморфного мартенситного превращения в Со.

Ниже  $400^\circ\text{C}$   $\beta$ -модификация Со с ГЦК решеткой переходит в  $\alpha$ -модификацию Со с Гексагонально Плотной Упакованной решеткой.

Эти решетки отличаются только порядком укладки атомных слоев

– ABCABC в ГЦК

– ABABAB в ГПУ

Рост низкотемпературной фазы начинается от некоторой плоскости исходной фазы кубического кристалла, которая остается неизменной и в новой фазе (в наших обозначениях – это плоскость А, кристаллографически – это плоскость типа  $(111)$  - срезает угол куба)

Перестройка решетки из трехслойной в двухслойную можно описать, как сдвиг на  $1/6$  трансляции в направлении  $[211]$  (от начала координат в центр одной из граней) по каждой второй из последовательности плотноупакованных плоскостей.

Итак, сценарий следующий:

- Инвариантная плоскость  $A$  остается на месте
- следующая за ней плоскость  $B$  остается на месте
- Плоскость  $C$  переходит в положение плоскости  $A$ :  $C \rightarrow A$
- при этом следующая за ней плоскость  $A$  (сохраняя свое положение относительно плоскости  $C$ ) переходит в положение  $B$ :  $A \rightarrow B$
- далее плоскость  $B$  переходит в положение  $A$
- следующая за ней плоскость  $C$  (сохраняя относительное положение) переходит в положение  $B$
- цикл повторяется