



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-2-15-17>
УДК 621.745.35

Поступила 12.02.2022
Received 12.02.2022

МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗЕ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru
А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Определены молярная объемная энергия Гиббса и молярная граничная энергия железа в зависимости от температуры. Показано, что фазовые превращения в железе происходят в термодинамически равновесных условиях. Микрокристаллы фаз железа являются дендритами. Кристаллизация расплава железа – наноструктурный процесс. Показано, что перекристаллизация железа является в основном диффузным процессом.

Ключевые слова. Железо, фазовые превращения, энергия Гиббса, граничная энергия, кристаллизация, перекристаллизация, нанокристаллы.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Механизмы фазовых превращений в железе / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2022. № 2. С. 15–17. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-2-15-17>.

MECHANISMS OF PHASE TRANSFORMATIONS IN IRON

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru
A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Gibbs molar volumetric energy and iron boundary molar energy are determined depending on temperature. It has been shown that phase transformations in iron occur under thermodynamically equilibrium conditions. The iron phase microcrystals are dendrites. Crystallization of the iron melt is a nanostructural process. Iron recrystallization has been shown to be a largely diffuse process.

Keywords. Iron, phase conversions, Gibbs energy, boundary energy, crystallization, recrystallization, nanocrystals.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Mechanisms of phase transformations in iron. Foundry production and metallurgy, 2022, no. 2, pp. 15–17. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-2-15-17>.

Согласно литературным источникам, зависимости молярной объемной энергии Гиббса (G_V) фаз железа от температуры с учетом полиморфных превращений $\delta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ приведены на рис. 1. Эти зависимости приведены для того, чтобы обосновать представление о неравновесных фазовых превращениях кристаллизации и перекристаллизации. При этом принято считать, что они являются атомно-структурными процессами [1–3]. Но расчеты термодинамических параметров металлов показывают, что их кристаллизация происходит в термодинамически равновесных условиях [4].

Согласно справочным данным, основанным на термодинамических расчетах, зависимость молярной объемной энергии Гиббса железа от температуры имеет вид, представленный на рис. 2 [5]. Сравнивая рис. 1 и 2, легко видеть, что зависимости молярной объемной энергии Гиббса железа, основанные на представлениях о неравновесных процессах кристаллизации и перекристаллизации фаз, не только гипотетические, но и ошибочные.

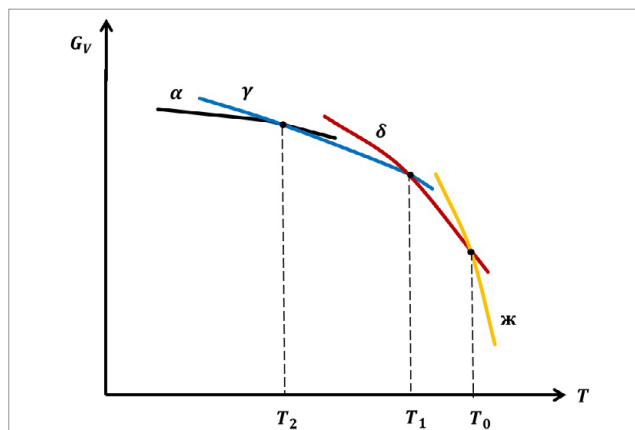


Рис. 1. Зависимость молярной объемной энергии Гиббса фаз железа от температуры согласно литературным источникам [1–3]: T_0 – равновесная температура кристаллизации; T_1 – температура полиморфного превращения $\delta \rightarrow \gamma$; T_2 – температура полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$

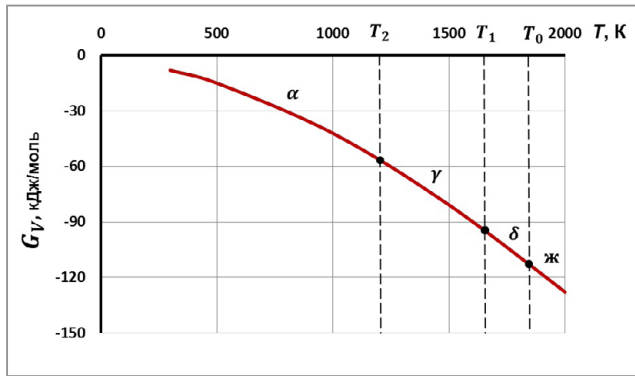


Рис. 2. Молярная объемная энергия Гиббса железа согласно расчетным термодинамическим данным [5]

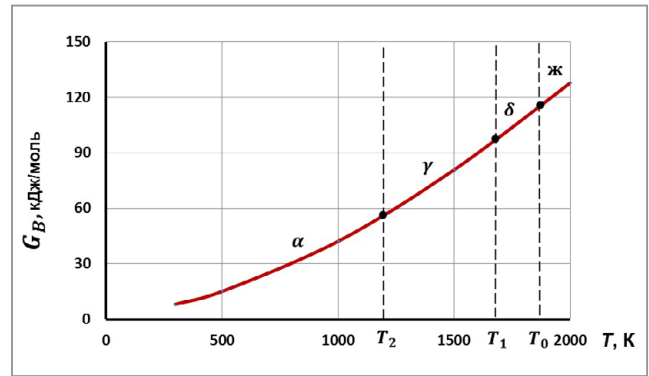


Рис. 3. Молярная граничная энергия железа в зависимости от температуры

Поэтому фазовые превращения в железе являются термодинамически равновесными процессами. Это подтверждается тем, что они обратимы и происходят при постоянной температуре [6, 7].

Из рис. 2 следует, что при охлаждении железа $\Delta G_V > 0$. Это означает, что зависимость молярной объемной энергии Гиббса железа от температуры отражает термодинамику процессов нагрева и охлаждения лишь частично, без учета молярной граничной энергии (G_B). Поскольку эти процессы обратимы, то справедливо уравнение [6]:

$$G_B = -G_V. \quad (1)$$

На основании уравнения (1), используя зависимость $G_V = f(T)$, можно построить график $G_B = f(T)$ для железа (рис. 3). Из рисунка видно, что при нагреве расплава происходит увеличение G_B , а при его охлаждении – уменьшение G_B . Это свидетельствует о том, что жидкое железо в основном состоит из нанокристаллов, что подтверждается термодинамическими расчетами [8, 9]. Наличие нанокристаллов в жидких металле и сплаве также подтверждено экспериментально методом малоуглового рассеяния нейтронов [10, 11]. Поэтому кристаллизацию расплава железа можно считать наноструктурным процессом [12].

При плавлении железа происходит реакция [13]:



где $\delta_{\text{МК}}$ – микрокристаллы δ -фазы; $\delta_{\text{ЭН}}$ – элементарные нанокристаллы δ -фазы; Fe_a – свободные атомы железа; ΔH_0 – молярная энтальпия плавления железа, равная 13,8 кДж/моль [5].

Процесс кристаллизации жидкого железа можно выразить следующим образом [14]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы δ -фазы ($\delta_{\text{СН}}$) по реакции:



Затем образуются центры кристаллизации δ -фазы ($\delta_{\text{ЦК}}$):



Заканчивается процесс формированием $\delta_{\text{МК}}$:



Полиморфное превращение в железе δ -фазы в γ -фазу происходит по следующей реакции:



где $\gamma_{\text{МК}}$ – микрокристаллы γ -фазы; ΔH_1 – энтальпия полиморфного превращения $\delta \rightarrow \gamma$, равная 0,692 кДж/моль [5]. Поскольку $\Delta H_1 \ll H_0$, то реакция (6) будет осуществляться в основном за счет диффузии атомов железа, необходимой для перестройки кристаллических решеток в нанокристаллах. При этом будут диффундировать не все атомы δ -фазы, что подтверждается высокой скоростью полиморфного превращения (6).

Полиморфное превращение в железе γ -фазы в α -фазу происходит по реакции:



где $\alpha_{\text{МК}}$ – микрокристаллы α -фазы; ΔH_2 – энтальпия полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, равная 0,905 кДж/моль [5]. Поскольку $\Delta H_2 \ll H_0$, то реакция (7) будет происходить в основном за счет диффузии

атомов железа, необходимой для перестройки кристаллических решеток в нанокристаллах. При этом будут диффундировать не все атомы γ -фазы, что подтверждается высокой скоростью полиморфного превращения (7).

Из рис. 3 следует, что при охлаждении твердого железа молярная граничная энергия уменьшается, а при его нагреве – увеличивается. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы фаз являются дендритами [12, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическое металловедение. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
2. Лившиц Б. Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990. 236 с.
3. Новиков И. И., Золоторевский В. С., Портной В. К. и др. Металловедение / Под ред. В. С. Золоторевского. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. 496 с.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Расчет термодинамических параметров металлов // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 12–15.
5. Свойства элементов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. К теории кристаллизации металлических расплавов // Металлургия машиностроения. 2022. № 1. С. 31–33.
7. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1990. 236 с.
8. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Термодинамические основы кристаллизации металлов // Литье и металлургия. 2020. № 2. С. 8–11.
9. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Структура металлического расплава // Литье и металлургия. 2020. № 1. С. 18–20.
10. Calvo–Dahlborg M., Popel P. S., Kramer M. J. et al. Superheat–dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 550. P. 9–22.
11. Dahlborg U., Kramer M. J., Besser M. et al. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction // Journal of Non–Crystalline Solids. 2013. Vol. 361. P. 63–69.
12. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Кристаллизация металлов – наноструктурный процесс // Металлургия машиностроения. 2021. № 4. С. 28–30.
13. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
14. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация металлов // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 23–26.

REFERENCES

1. *Fizicheskoe metallovedenie. Fazovye prevrashcheniya v metallakh i splavah i splavy s osobymi fizicheskimi svoystvami* [Physical metal science. Phase transformations in metals and alloys and alloys with special physical properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, vol. 2, 624 p.
2. Livshic B. G. *Metallografiya* [Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 236 p.
3. Novikov I. I., Zolotorevskij V. S., Portnoj V. K. i dr. *Metallovedenie* [Metallurgical Science]. Moscow, Izdatel'skij Dom MISiS Publ., 2009, 496 p.
4. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Raschet termodinamicheskikh parametrov metallov [Calculation of thermodynamic parameters of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 12–15.
5. *Svoystva elementov. Spravochnik* [Item Properties. Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. K teorii kristallizacii metallicheskih rasplavov [To the theory of crystallization of metal melts]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2022, no. 1, pp. 31–33.
7. Lahtin Yu. M., Leont'eva V. P. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 236 p.
8. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Termodinamicheskie osnovy kristallizacii metallov [Thermodynamic foundations of metal crystallization]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 2, pp. 8–11.
9. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Struktura metallicheskogo raspplava [Metal melt structure]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 18–20.
10. Calvo–Dahlborg M., Popel P. S., Kramer M. J. et al. Superheat–dependent microstructure of molten Al–Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 550, pp. 9–22.
11. Dahlborg U., Kramer M. J., Besser M. et al. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction. *Journal of Non–Crystalline Solids*, 2013, vol. 361, pp. 63–69.
12. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Kristallizaciya metallov – nanostrukturnyj process [Metal crystallization – nanostructural process]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2021, no. 4, pp. 28–30.
13. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
14. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructured crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.