

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. СИРОТА

**О НЕИЗБЕЖНОМ ГИСТЕРЕЗИСЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ***(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 I 1948)*

Всякий процесс перекристаллизации непременно сопровождается явлением гистерезиса — перегрева или переохлаждения.

Температура начала сколько-нибудь заметного превращения при охлаждении исходной фазы I в фазы II, III, ..., устойчивые при более низкой температуре, существенно отличается от температуры начала обратного превращения при нагреве, определенного с той же степенью точности, что и в первом случае.

Явление гистерезиса неизбежно сопровождает перекристаллизацию, обусловленную не только охлаждением или нагревом, но и изменением любого параметра равновесия, приводящим к переходу через критическую точку, отвечающую равновесию исходных и конечных фаз. Температурный гистерезис представляет частный случай, отличный от прочих тем, что при этом происходит не только изменение пересыщения, но и изменение подвижности и числа перемещающихся атомов, обусловленное изменением температуры. Причина гистерезиса лежит в самом механизме фазового превращения, происходящего путем образования зародышей, для появления которых всегда требуется некоторое пересыщение. Однако здесь следует различать несколько случаев, обладающих известной спецификой. В качестве непосредственных причин гистерезиса превращения могут быть рассмотрены две.

Во-первых, такой причиной является резкое замедление скорости превращения вблизи равновесной критической температуры и по мере приближения к ней. Поэтому экспериментально можно фиксировать начало процесса превращения лишь при наличии известного пересыщения, в том числе перегрева или переохлаждения. Вероятность превращения участка исходной фазы в соответствующий зародыш новой фазы определяется величиной работы его образования.

Если зародыш новой фазы отличается по составу, то, помимо энергетической флуктуации — возникновения ионной решетки в объеме зародыша, необходима флуктуация концентрации в этом же объеме. Если возникающая фаза по своему удельному объему отличается от исходной, то работа образования зародышей будет определяться не только преодолением сил поверхностного натяжения, но и преодолением сопротивления окружающей среды, что затрудняет образование зародышей новой фазы и, в свою очередь, требует увеличения пересыщения или переохлаждения по сравнению с первым случаем для достижения наблюдаемой скорости превращения.

Величина гистерезиса как некая условная величина в этом случае определяется одним из приведенных ниже соотношений или ими всеми:

$$W_2 = \text{const} = K_2; \quad W_3 = \text{const} = K_3; \quad W_2^3 W_3 = \text{const} = K_{23}, \quad (1)$$

где  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_{23}$  — заданные, достаточно малые условные постоянные величины. Причем, согласно ранее развитой теории кристаллизации (1-3), для общего случая скорость образования двумерных и трехмерных зародышей выражается формулами:

$$W_2 = \frac{B_2}{n_2^{2/3}} \exp - \left[ \frac{\lambda_2 A_2 + n_2 \epsilon_g + T n_2 \Delta S_c + U}{kT} + n_2 B_2 \right], \quad (2)$$

$$W_3 = \frac{B_3}{n_3^{1/3}} \exp - \left[ \frac{\lambda_3 A_3 + n_3 \epsilon_g + T n_3 \Delta S_c + U}{kT} + n_3 B_2 \right], \quad (3)$$

где  $A_2$  и  $A_3$  работа возникновения двумерного и трехмерного зародыша новой фазы, причем  $A_2 = \frac{1}{2} L \kappa$ ,  $A_3 = \frac{1}{3} F \sigma$ ;  $\kappa$  — периферийная энергия;  $\sigma$  — поверхностная энергия;  $\epsilon_g$  — работа преодоления сопротивления окружающей среды,  $\epsilon_g = \int p_g dV = \kappa \Delta V_A$ ;  $n_2$ ,  $n_3$  — число атомов в двумерном и трехмерном зародышах;  $\Delta V_A$  — разность атомных объектов при переходе одной фазы в другую;  $B_2 = \frac{(\alpha_1 - \bar{\alpha}_1)^2}{2\alpha_1 \alpha_2}$ ;  $B_3 = \frac{\alpha N \nu^2 d B_1^2}{8V}$ ;  $B_3 = \alpha N \nu B_1^3 \lambda_2$ . Прочие обозначения такие же, как и в работе (1).

Множитель  $e^{-U/kT}$ , характеризующий подвижность атомов, показывает, что эта подвижность сильно зависит от температуры, резко уменьшаясь с ее понижением, что, наряду с прочим, обуславливает существенное различие между величинами перегрева и переохлаждения; обычно наблюдаются несравненно большие величины переохлаждения, чем перегрева.

Вероятности образования двумерных и трехмерных зародышей изменяются несколько различно. Поэтому, имея в виду экспериментальный характер кривых, становится понятным возможность существования известного температурного интервала переохлаждений, в котором превращение может быть вызвано (существенно ускорено) путем привнесения готовых центров кристаллизации, и, напротив, существование известного интервала переохлаждения, в котором привнесение готовых трехмерных зародышей (затравки) не может вызвать ускорения превращения.

Наличие объемных изменений и поверхностной энергии приводит к изменению давления в возникающем зародыше новой фазы и в силу этого к изменению критической температуры фазового перехода внутри зародышей. Таким образом, вблизи равновесной температуры фазового перехода существует некоторый интервал температур, внутри которого возникновение зародышей определенной новой фазы не только замедленно, но и практически невозможно.

Для выяснения роли и влияния объемных изменений в процессе фазовых превращений на смещение критической температуры превращения воспользуемся формулой Клаузиуса — Клапейрона:

$$dT/dp = T \Delta V / L, \quad (4)$$

где  $\Delta V$  — разность удельных объемов возникающей и исходной фаз,  $L$  — скрытая теплота превращения.

Отсюда, полагая в самом первом приближении, что  $\Delta V$  и  $L$  не зависят от температуры и давления, интегрируя получим выражение, связывающее изменение критической (равновесной) температуры фазового перехода в зависимости от давления

$$T = T_k \exp \left[ \frac{\Delta V}{L} (p - 1) \right], \quad (5)$$

где  $T_k$  — критическая температура при нормальном давлении. Если известна температура фазового перехода при  $p = 0$ , то в этом случае приближенно

$$T = T_{0k} \exp \left[ \frac{\Delta V}{L} p \right]. \quad (5a)$$

При  $p \gg 1$  выражение (5) практически тождественно выражению (5a). Например, для железа  $T_k = 1180^\circ$ ,  $\Delta V/V = 0,005$ ,  $V = 7,316$ ,  $L_{\alpha \rightarrow \gamma} = 360$  кал.,  $\kappa \sim 4 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>; для этих данных изменение  $T$  в зависимости от давления будет:  $T = 1180 e^{-1,01 \cdot 10^{-4} p}$ .

Величина давления внутри зародыша сферической формы, обусловленная объемными изменениями, в первом приближении не зависит от их размеров:

$$p = -\kappa \frac{\Delta V_A}{V_A} = -\kappa \varepsilon, \quad (6)$$

где  $\kappa$  — величина, пропорциональная модулям упругости сжатия исходной и возникающей фаз,  $\varepsilon = \Delta V_A/V_A$  — относительное изменение объема.

При наличии давления внутри вновь образующихся зародышей новой фазы критическая температура фазового перехода будет отличаться от равновесной согласно выражению (7), полученному из (5) подстановкой в него выражения (6):

$$T = T_{0k} \exp - \left[ \kappa \frac{\Delta V_A^2 N}{L V_A} \right] = T_{0k} \exp - \left[ \frac{\kappa \varepsilon^2 V}{L} \right], \quad (7)$$

причем  $\kappa (\Delta V_A^2/V_A)$  есть работа преодоления сопротивления внешней среды при возникновении зародыша новой фазы, отнесенная к одному атому. Величина неизбежного относительного переохлаждения с рассматриваемой точки зрения может быть выражена на основании формулы (7)

$$\frac{T_k - T}{T_{0k}} = 1 - \exp - \left[ \frac{\kappa \varepsilon^2 V}{L} \right]. \quad (8)$$

Для чистого железа, имея в виду приведенные исходные данные, это составит  $\Delta T/T_{0k} = 1 - e^{-0,005}$ .

Однако величина давления внутри возникающего зародыша новой фазы обуславливается не только разностью удельных объемов и упругими свойствами исходной и возникающей фаз, но и величиной поверхностной энергии на границе раздела фаз. Это дополнительное давление, обусловленное поверхностной энергией  $\sigma$ , зависит от степени дисперсности кристалликов, характеризующееся их радиусом:

$$p_\sigma = -2\sigma/r. \quad (9)$$

Общее давление, таким образом, равно:

$$p = p_g + p_\sigma = - \left( \kappa \frac{\Delta V_A}{V_A} + \frac{2\sigma}{r} \right).$$

Тогда, с учетом этого давления, изменение температуры фазового перехода внутри зародыша выразится формулой:

$$T = T_{0k} \exp - \left[ \frac{\Delta V}{L} \kappa \varepsilon + \frac{2\Delta V \sigma}{L r} \right]. \quad (10)$$

Поскольку величину  $\sigma$  приближенно можно считать пропорциональной  $L$  ( $\sigma = \beta L$ ), то, делая соответствующую подстановку в формуле (10), получим

$$T_r = T_{0k} \exp - \left[ \frac{\Delta V}{L} \left( \kappa \varepsilon + \frac{2\beta L}{r} \right) \right], \quad (11)$$

откуда

$$\frac{T_k - T_r}{T_{ок}} = 1 - \exp - \left[ \frac{\Delta V}{L} \left( \chi \varepsilon + \frac{2\beta L}{r} \right) \right]. \quad (12)$$

Чтобы сделать полученное выражение (12) более определенным, воспользуемся методом последовательных приближений и сначала вычислим величину радиуса критического зародыша при относительном переохлаждении, определенном согласно формуле (8). При этом используется соотношение Томсона — Фрейдлиха. Замечая, что  $\sigma = \beta L$ , напишем:

$$r = 2V\beta \frac{T_k}{\Delta T}. \quad (13)$$

Подставляя из (8) значение  $T_k / \Delta T$ , получим:

$$r = \frac{2V\beta}{1 - \exp - [\chi \varepsilon^2 V / L]}. \quad (14)$$

Или, разлагая в ряд и ограничиваясь вторым членом разложения, получим:

$$r = 2V\beta \frac{L}{\chi \varepsilon^2 V}. \quad (15)$$

Используя (12) и (15), получим:

$$\frac{\Delta T}{T_k} = 1 - \exp - \left[ \frac{\chi \varepsilon^2 V}{L} (1 + \varepsilon) \right]. \quad (16)$$

С другой стороны, можно считать, что величина неизбежного переохлаждения (необратимого превращения) определяется величиной работы образования зародыша новой фазы, обусловленной объемными изменениями при превращении, отнесенной к одному атому.

Приравняв величину этой работы ( $A_g$ ) разности химических потенциалов ( $\mu_{II} - \mu_I$ ), найдем величину переохлаждения, необходимого для создания этой разности химических потенциалов. Если положить, что эта работа равна  $p\Delta V = \chi \varepsilon^2 V$ , и принимая в первом приближении, что  $\mu_{II} - \mu_I = L(\Delta T / T_k)$ , тогда  $\mu_{II} - \mu_I = L(\Delta T / T_k) = \chi \varepsilon^2 V$ , откуда

$$\frac{\Delta T}{T_k} = \frac{\chi \varepsilon^2 V}{L}, \quad (17)$$

что близко к выражению (8) и может быть рассматриваемо как первый член разложения в ряд выражения (8)\*. Или с учетом работы  $A_{3\sigma}$  возникновения зародыша новой фазы за счет преодоления по-

верхностного натяжения, имея в виду, что  $A_{3\sigma} = \frac{1}{3} F \sigma = 0,15 \gamma^3 (T_k / \Delta T)^2$ , получим

$$\frac{\Delta T}{T_k} = \frac{\chi \varepsilon^2 V}{L} + \frac{0,15 \gamma^3 L^2}{\chi^2 \varepsilon^4 V^2}, \quad (18)$$

где  $\gamma$  — коэффициент порядка единицы.

Поступило  
9 I 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. И. Френкель, ИСФХА, 16, в. 1 (1943). <sup>2</sup> Н. Н. Сирота, ДАН, 51, № 4 (1946); 50, 337, 343 (1945); 52, № 2 (1946). <sup>3</sup> M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Leipzig, 1939.

\* Если работу выразить через  $A_g = \int p_g dV = \chi \varepsilon$ , тогда  $\Delta T / T_k = \chi \varepsilon / L$ . Однако в этом случае получается менее удовлетворительное согласие с экспериментом.