

О. С. ИВАНОВ

## К ВОПРОСУ О САМОПРОИЗВОЛЬНОМ ОБРАЗОВАНИИ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 27 VII 1949)

Воззрения на процесс самопроизвольного образования зародышей новой фазы в последнее двадцатилетие подверглись интенсивной разработке. Усилия исследователей были направлены, главным образом, на развитие представлений о физической картине этого явления, установление математического выражения для числа зарождающихся кристалликов и на проверку полученных при этом результатов путем сопоставления их с макроскопическими параметрами, характеризующими образование новой фазы: число и размер конечных кристалликов новой фазы, линейная скорость роста, время полного или частичного превращения и т. д.

Повидимому, в распоряжении исследователей еще нет средств для прямого экспериментального наблюдения элементарных процессов самопроизвольного образования зародышей. Однако можно рассчитывать, что дальнейшее улучшение электронно-микроскопической техники устранил этот недостаток.

При существующем положении представления о самопроизвольном образовании зародышей новой фазы могут быть проверены и развиты лишь путем учета в математической форме всех действующих в ней физических факторов и сопоставления полученного выражения, например, для числа зародышей, с упомянутыми выше экспериментально наблюдаемыми параметрами. В этой связи представляется важным уточнить формулу для скорости возникновения зародышей в зависимости от основных факторов, влияющих на этот процесс. При этом имеется в виду случай фазовых превращений в кристаллических веществах, важный для металлов и сплавов. Выработанная к настоящему моменту формула для скорости образования зародышей в объеме 1 г-атома имеет вид (1):

$$\begin{aligned} \omega_3 \approx & \left[ N \nu \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \right] \frac{1}{n_3} \left[ \exp\left(-\frac{A_3}{kT}\right) \right] \left[ \frac{f_3}{f_2} \exp\left(-\frac{A_2}{kT}\right) \right] \times \\ & \times \left[ \frac{f_2}{f_1} \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right) \right] \left[ \exp\left(-\frac{E_g n_3}{kT}\right) \right] \left[ \exp\left(-\frac{\Delta S_c n_3}{k}\right) \right] \times \\ & \times [B_1 n_3^{-1/2} \exp(-B_2 n_3^2)]. \end{aligned} \quad (1)$$

Первый множитель определяет число активированных частиц, находящихся в состоянии перемещения и в силу этого способных

принять участие в образовании зародыша новой фазы. Необходимость введения этого множителя была указана давно (2). Вид его для активированных частиц в кристаллической решетке подробно разобран в (3). Именно, вероятность перехода частицы в активированное состояние за 1 сек. равна  $\nu \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$ , где  $\Phi$  представляет увеличение при этом термодинамического потенциала одной частицы.

Следующие три экспоненциальных сомножителя были введены детальными исследованиями Фольмера, Странского и Каишева (2), а также Френкеля (4) и определяют:  $\exp\left(-\frac{A_3}{kT}\right)$  — вероятность возникновения группы из  $n_3$  частиц, обладающих против среднего состояния в исходной фазе избытком термодинамического потенциала, равным таковому для трехмерного зародыша новой фазы критического размера, для которого  $\frac{\partial A_3}{\partial n} = 0$ ;  $\frac{f_3}{f_2} \exp\left(-\frac{A_2}{kT}\right)$  определяет то же самое для двухмерного зародыша критической величины, образующегося на гранях предыдущего; наконец,  $\frac{f_2}{f_1} \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right)$  определяет вероятность возникновения одномерного зародыша, образующегося на периметре двухмерного зародыша. Оба последних сомножителя определяют вероятность выживания возникшего трехмерного зародыша критического размера  $n_3$ .

$A_3$ ,  $A_2$  и  $A_1$  учитывают здесь только поверхностную энергию и разность термодинамического потенциала исходной фазы и зародыша критического размера в отсутствие напряжений и энтропии смешения.

Пятый сомножитель в  $\exp\left(-\frac{E_g n_3}{kT}\right)$  учитывает уменьшение вероятности образования трехмерного зародыша благодаря возрастанию термодинамического потенциала всей системы (зародыш + исходная фаза) за счет упругих напряжений, обусловленных изменением объема, когда  $n_3$  частиц исходной фазы превращаются в зародыш. В формулу (1) она была в качестве самостоятельной величины введена С. Т. Конобеевским (5). Два последних сомножителя относятся к случаю, когда зародыш выделяющейся фазы отличается от исходной по составу и степени упорядочения. Первый из них учитывает влияние на вероятность образования зародыша изменения при этом термодинамического потенциала за счет изменения энтропии смешения ввиду отличия зародыша от исходной фазы по составу и степени упорядочения. Впервые это обстоятельство было указано и рассмотрено в (6). Наконец, последний сомножитель определяет вероятность флуктуации состава внутри исходной фазы до состава, соответствующего зародышу. Объем, на который распространяется эта флуктуация, равен объему зародыша. Физическая сущность этого множителя и его математическое выражение были даны С. Т. Конобеевским (5). Исключительное влияние данного фактора на скорость образования зародышей новой фазы было подробно показано И. Л. Миркиным (7) для образования зародышей цементита и феррита в переохлажденном аустените.

Для исправления формулы (1) проведем следующие рассуждения. Пусть, как и выше,  $\Phi$  обозначает увеличение термодинамического потенциала при переходе одной частицы в активированное состояние, а  $A_3/n_3$  — необходимое увеличение той же величины для того, чтобы эта частица могла бы на равных основаниях с остальными ( $n_3 - 1$ ) частицами компенсировать поверхностную энергию на границе исходной фазы с зародышем и, следовательно, принять участие в образовании последнего.

Согласно общим кинетическим представлениям (8), время пребывания частицы в указанном состоянии за период  $t^0$  равно

$$t = t_0 \exp \left( - \frac{\Phi + \frac{A_3}{n_3}}{kT} \right) * \quad (2)$$

Вероятность того, что с таким состоянием первой частицы совпадут аналогичные энергетические состояния остальных  $(n_3 - 1)$  частиц, соседних с первой, равна

$$t \left( \frac{t}{t_0} \right)_2 \left( \frac{t}{t_0} \right)_3 \dots \left( \frac{t}{t_0} \right)_{n_3} = t_0 \exp \left( - \frac{n_3 \Phi + A_3}{kT} \right). \quad (3)$$

Если учесть, что для образования зародыша необходимо также определенное геометрическое размещение частиц, вероятность образования которого будет, очевидно, пропорциональна произведению частот собственных колебаний частиц, т. е. будет равна  $(k\nu_0)^{n_3}$ , то вероятность образования зародыша за время  $t_0$  из взятой группы частиц равна

$$(k\nu_0)^{n_3} \exp \left( - \frac{n_3 \Phi + A_3}{kT} \right) t_0. \quad (4)$$

Так как за исходную частицу можно взять любую из  $N$ , то в объеме 1 г-атома в единицу времени возникает

$$N (k\nu_0)^{n_3} \exp \left( - \frac{n_3 \Phi + A_3}{kT} \right) \quad (5)$$

зародышей. Эта формула справедлива при отсутствии столкновения возникающих зародышей.

Если учесть, что зародыш должен иметь плоские поверхности, отделяющие его от исходной фазы, и, следовательно, в его построении частицы могут принимать участие не индивидуально, а целыми группами, представляющими плоский слой, то выражение (5) должно быть разделено на число, которое для зародышей кубической формы равно  $n_3^{2/3}$ .

Аналогичным образом и в соответствии с (2) вероятность образования квадратных двухмерных зародышей на гранях кубического трехмерного и вероятность образования одномерных зародышей на периметре квадратного двухмерного будут, соответственно, равны:

$$\frac{6n_3^{2/3}}{n_2^{1/2}} (k\nu_0)^{n_2} \exp \left( - \frac{n_2 \Phi + A_2}{kT} \right), \quad (6)$$

$$4n_2^{1/2} k\nu_0 \exp \left( - \frac{\Phi + A_1}{kT} \right). \quad (7)$$

Произведение этих вероятностей определяет долю „выживающих“ трехмерных зародышей.

Если заменить соответствующие сомножители в (1) на выражения (5), (6) и (7), то формула для скорости самопроизвольного образования зародышей принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \omega_3 \approx & \frac{N}{n_3^{2/3}} (k\nu_0)^{n_3} \exp \left( - \frac{n_3 \Phi + A_3}{kT} \right) \frac{6n_3^{2/3}}{n_2^{1/2}} (k\nu_0)^{n_2} \exp \left( - \frac{n_2 \Phi + A_2}{kT} \right) \times \\ & \times 4n_2^{1/2} k\nu_0 \exp \left( - \frac{\Phi + A_1}{kT} \right) \exp \left( - \frac{E_g n_3}{kT} \right) \exp \left( - \frac{\Delta S_c n_3}{k} \right) \times \\ & \times B_1 n_3^{-1/2} \exp (B_2 n_3^2). \end{aligned} \quad (8)$$

\* Суммирование  $\Phi$  и  $A_3/n_3$  в числителе экспоненты не является, строго говоря, правильным, так как, во всяком случае, часть величины  $A_3/n_3$  может быть покрыта за счет  $\Phi$ . Правильное значение числителя меньше суммы  $\Phi$  и  $A_3/n_3$ , но больше наибольшего из слагаемых.

Здесь существенно то обстоятельство, что термодинамически потенциал активации  $\Phi$  оказывается умноженным на число частиц, принимающих участие в создании зародыша. Таким образом, его влияние на скорость образования зародышей оказывается несопоставимо больше, чем в формуле (1).

Ошибочность последней в этом отношении видна уже из того, что влияние величины  $\Phi$  на скорость образования зародышей в ней становится при небольших переохлаждениях исчезающе малым по сравнению с множителями, содержащими  $A_3$  и  $A_2$ . Действительно, в этих условиях, благодаря увеличению размеров критических зародышей,  $A_3$  и  $A_2$  становятся очень большими, а множители, содержащие их, очень маленькими, в то время как экспоненциальный множитель, содержащий  $\Phi$ , не зависит в формуле (1) от размера зародыша, и поэтому термодинамический потенциал активации частиц  $\Phi$  как бы утрачивает свое влияние на процесс, что, конечно, с физической точки зрения не может иметь места.

Далее формула (8) должна быть дополнена ошибочно отсутствующими в (1) множителями, аналогичными трем последним, но относящимися к образованию двухмерного и одномерного критического зародыша. Кроме того, при наличии упругих напряжений, энергия которых на одну частицу  $E_g$  в первом приближении пропорциональна изменению объема при возникновении зародыша<sup>(3)</sup>, и при наличии изменения энтропии смешения ( $\Delta S_c$ )  $A_3$ ,  $A_2$  и  $A_1$  должны определяться с учетом этих величин. Именно,  $A_3 = -\frac{1}{2} n_3 (\varphi + E_g - \Delta S_c T)$ ,  $A_2 = -n_2 (\varphi + E_g - \Delta S_c T)$  и  $A_1 = -[\varphi (n_2^{1/2} - 1) + E_g - \Delta S_c T]$ , где  $\varphi$  — изменение термодинамического потенциала при переходе частицы из исходной фазы в образующуюся при отсутствии энергии напряжений  $E_g$  и энтропии смешения  $\Delta S_c$ . Таким образом,

$$\omega_3 \approx 24N (k\nu_0)^{n_3+n_2+1} \exp\left(-\frac{n_3[\Phi - \frac{1}{2}(\varphi + E_g - \Delta S_c T)] + n_2[\Phi - (\varphi + E_g - \Delta S_c T)]}{kT} - \frac{\Phi - [\varphi (n_2^{1/2} - 1) + E_g - \Delta S_c T]}{kT}\right) B_1^2 (n_3 n_2)^{-1/2} \exp(-B_2 (n_3^2 + n_2^2)) \times (c_{A_2} c_{A_1} + c_{B_2} c_{B_1}). \quad (9)$$

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
29 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Сирота, ДАН, 51, № 4 (1946); ЖЭТФ, 18, в. 9 (1948). <sup>2</sup> И. Н. Странский и Р. Каишев, Усп. физ. наук, 21, в. 4 (1939). <sup>3</sup> Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945. <sup>4</sup> Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 952 (1939). <sup>5</sup> С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ, 4, в. 10 (1934); 13, в. 6 (1943). <sup>6</sup> В. С. Анастасевич и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, в. 5 (1939); Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, 50 (1943). <sup>7</sup> И. Л. Миркин, Тр. Московск. ин-та стали, сборн. 10 (1938). <sup>8</sup> Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948. стр. 150.