Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXII, № 2

ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ

О СКОРОСТИ РОСТА ЗАРОДЫША НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 1 III 1950)

При вычислении скорости роста зародыша новой фазы исходят из допущения о решающей роли скорости диффузии растворенного компонента ([1-3]). Это почти всегда справедливо для зародышей значительно бо́льших, чем критический. Однако во многих случаях скорость изменения размеров зародыша до некоторой граничной величины следует рассматривать с точки зрения совершенно иного механизма. Это особенно ясно видно на примере выделения из переохлажденного твердого раствора доэвтектоидной концентрации зародыша новой фазы, имеющей состав и структуру, отличные от исходной. Для роста зародыша необходимы два процесса: перестройка решетки растворителя и отвод растворенного компонента от поверхности раздела фаз в еще не превратившийся твердый раствор. Каждый из этих процессов характеризуется особым кинетическим коэффициентом. На начальном этапе роста зародыша, пока его размеры близки к критическим, изменение структуры растворителя происходит относительно медленно, а выделение растворенного компонента из объема новой фазы на ее поверхность почти не меняет концентрации растворенного компонента у поверхности зародыша. С другой стороны, равновесная концентрация c_ρ для такого зародыша велика, так как

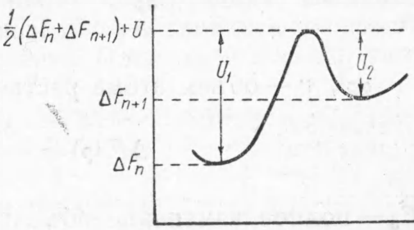

Рис. 1

$$c_\rho = c_\infty\left(1 + V\frac{2\sigma}{RT\rho}\right); \tag{1}$$

c_∞ — концентрация растворенного компонента в старой фазе в случае равновесия обеих фаз, разделенных плоскостью; V — атомный объем растворенного компонента; σ — поверхностная энергия границы раздела фаз.

На этом этапе скорость роста зародыша целиком определяется кинетикой перестройки решетки. Атомы растворителя, непосредственно находящиеся у поверхности зародыша, для попадания в него или выхода наружу должны преодолеть потенциальный барьер (рис. 1).

На рис. 1: U — энергия активации перестройки решетки, ΔF_n — изменение свободной энергии системы при образовании зародыша новой фазы, содержащего n частиц.

Скорость роста зародыша (увеличение числа частиц в нем за единицу времени) равна разности плотностей потоков через потенциальный барьер в обоих направлениях:

$$\frac{dn}{dt} = j_1 - j_2. \tag{2}$$

Согласно приближенной формуле метода переходного состояния ([4])

$$j_1 = n_A \frac{kT}{h} e^{-U_1/kT}, \quad j_2 = n_B \frac{kT}{h} e^{-U_2/kT};$$

n_A и n_B — число частиц, находящихся непосредственно у поверхности зародыша с внутренней и внешней сторон.

Принимая во внимание, что

$$U_1 = U + \frac{1}{2}(\Delta F_n + \Delta F_{n+1}) - \Delta F_n = U + \frac{1}{2}(\Delta F_{n+1} - \Delta F_n),$$

$$U_2 = U - \frac{1}{2}(\Delta F_{n+1} - \Delta F_n),$$

и полагая

$$n_A \cong n_B = n^*, \quad \frac{1}{2kT}(\Delta F_{n+1} - \Delta F_n) \cong \frac{1}{2kT}\frac{d\Delta F_n}{dn} \ll 1,$$

получим

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^*}{h} e^{-U/kT} \frac{d\Delta F_n}{dn}. \tag{3}$$

Если зародыш имеет сферическую форму, то скорость изменения его радиуса

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\alpha v^2}{16\pi^2 h} e^{-U/kT} \frac{1}{\rho^2} \frac{d\Delta F(\rho)}{d\rho}; \tag{4}$$

$n^* = \alpha\rho^2$; v — объем атома растворителя;

$$\Delta F(\rho) = -\Delta F_0 \frac{4\pi}{3}\rho^3 + \sigma 4\pi\rho^2; \tag{5}$$

ΔF_0 — полное изменение объемной части свободной энергии при образовании единицы объема новой фазы.

Таким образом,

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - \frac{1}{x}, \tag{6}$$

где $\tau = \frac{D_1 t}{\rho_{kp}^2}$; $x = \frac{\rho}{\rho_{kp}}$; $\rho_{kp} = \frac{2\sigma}{\Delta F_0}$; $D_1 = \frac{\alpha v^2 \sigma}{2\pi h} e^{-U/kT}$.

Из (6) видно, что с увеличением радиуса зародыша скорость его роста возрастает, стремясь к предельному значению.

Найдем зависимость $dx/d\tau$ от x, принимая, что скорость диффузии растворенного компонента определяет кинетику процесса. Вследствие малости размеров области концентрационной неоднородности вокруг зародыша быстро устанавливается стационарное состояние

$$c = c_0 + (c_\rho - c_0)\frac{\rho}{r}; \tag{7}$$

c_0 — исходная концентрация растворенного компонента.

Составим уравнение массового баланса у поверхности зародыша:

$$(c_\rho - c_{н.\ ф.})\frac{d\rho}{dt} = -D_2\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=\rho}; \tag{8}$$

$c_{н.\ ф.}$ — концентрация растворенного компонента в новой фазе; D_2 — коэффициент диффузии растворенного вещества в данном растворителе.

Объединяя (7) и (8), находим

$$\frac{dx}{d\tau} = \varkappa\frac{Ax+1}{Bx+1}\frac{1}{x}, \tag{9}$$

$$\varkappa = \frac{D_2}{D_1}; \quad A = \frac{c_\infty - c_0}{c_\infty V}\frac{RT}{\Delta F_0};$$

$$B = \frac{c_\infty - c_{н.\ ф.}}{c_\infty V}\frac{RT}{\Delta F_0}.$$

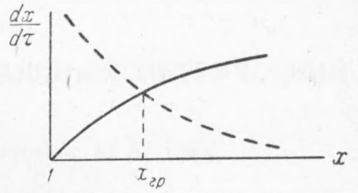

Рис. 2

На рис. 2 схематически показана зависимость $dx/d\tau$ от x по формуле (6) (сплошная линия) и (9) (пунктирная линия).

Истинная скорость роста зародыша определяется тем процессом, скорость которого в данном интервале изменения x меньше.

Значение $x_{гр}$ находится из равенства выражений (6) и (9) при $x = x_{гр}$:

$$Bx_{гр}^2 + (1 - B - \varkappa A)\,x_{гр} - (1 + \varkappa) = 0, \tag{10}$$

$$x_{гр} = \frac{-(1 - B - \varkappa A) + \sqrt{(1+B)^2 + \varkappa(4B - 2A + 2AB) + \varkappa^2 A^2}}{2B}. \tag{11}$$

При $x = x_{гр}$ скорость роста зародыша достигает максимального значения. В ([5]) было показано, что влияние легирующих элементов на устойчивость аустенита в некоторых случаях сводится к изменению кинетики перестройки решетки железа. Последнее хорошо укладывается в изложенную схему.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
27 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 18, 29 (1948). [2] Я. И. Френкель, Статистическая физика, изд. АН СССР, 1948, стр. 257. [3] Б. Я. Любов, ДАН, 60, 795 (1948). [4] С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, 1947. [5] Р. И. Энтин, Сборн. тр. Ин-та металловед. и физ. метал. ЦНИИЧМ, 1949.