Доклады Академии Наук СССР
1952. Том LXXXIV, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ

ВЫЧИСЛЕНИЕ СКОРОСТИ РОСТА ЦЕНТРА НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 29 II 1952)

При вычислении скорости роста центра низкотемпературной модификации полиморфного металла, охлажденного из области высоких температур, следует иметь в виду, что фазовое превращение сопровождается определенными тепловыми эффектами. Вследствие последнего обстоятельства температура поверхности, разделяющей фазы, меняется во времени и отличается от температуры исходной переохлажденной фазы.

Скорость роста центра определяется соотношением [1]

$$\frac{dn}{dt} = -n^* \omega \frac{e^{-U/kT}}{kT} \frac{d\Delta F_n}{dn}, \tag{1}$$

где n — число атомов, содержащихся в центре, n^* — число атомов, находящихся непосредственно у поверхности раздела фаз; ω — частота колебаний атомов; U — энергия активации процесса; ΔF_n — изменение энергии переохлажденной системы при появлении в ней центра новой фазы, содержащего n атомов.

В случае центра сферической формы и радиуса ρ $n^* \cong 4S / \pi d^2 = 16\rho^2 / d^2$, d — диаметр атома,

$$\frac{d\rho}{dt} = B\left(1 - \frac{\rho_{кр}}{\rho}\right), \tag{2}$$

$\rho_{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta F_0}$; $B = \frac{\pi\omega d^4 \Delta F_0}{9kT} e^{-U/kT}$; ΔF_0 — изменение свободной энергии при переходе единицы объема из старой фазы в новую; σ — поверхностная энергия.

Для определения истинной температуры на фронте фазового превращения к (2) следует присоединить дифференциальное уравнение, описывающее поле температур в области, окружающей частицу, и краевое условие, вытекающее из теплового баланса на поверхности частицы:

$$q\, d\rho = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=\rho} dt, \tag{3}$$

q — скрытая теплота фазового превращения на единицу объема; λ — теплопроводность.

Кроме того, следует потребовать

$$\lim_{\rho\to\infty} T(\rho, t) = T_0; \tag{4}$$

T_0 — исходная температура переохлажденной фазы.

Для частицы малых размеров можно считать

$$T = T_0 + (T_п - T_0)\frac{\rho}{r}; \tag{5}$$

$T_п$ – истинная температура поверхности частицы.

Подставив (5) в (3), получим

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\lambda}{q}\,\frac{T_п - T_0}{\rho}. \tag{6}$$

Выражения (2) и (6) являются системой уравнений для определения $\rho(t)$ и $T_п(t)$. Сравнив (2) и (6), найдем

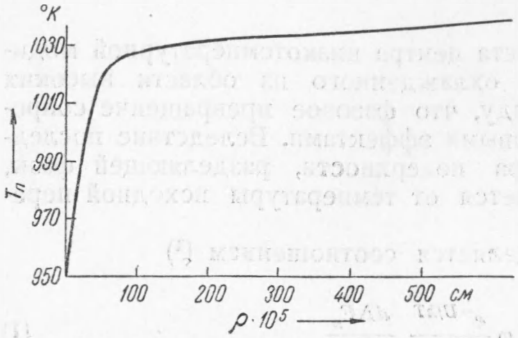

Рис. 1

$$\rho = \rho_{кр} + \frac{\varkappa}{B},\quad \varkappa = \frac{\lambda}{q}(T_п - T_0). \tag{7}$$

Из (7) следует

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{dT_п}{dt}\,\frac{d}{dT_п}\left(\rho_{кр} + \frac{\varkappa}{B}\right). \tag{8}$$

Из уравнения (8), подставив в левую часть (6), можно найти $t(T_п)$, после чего легко определить $\rho(t)$. Начальное условие для $\rho(t)$ имеет вид $\rho(0) = \rho_{кр} + \alpha$, где α — величина, соответствующая изменению объема частицы на объем одного атома.

Выражение (7) в развернутом виде

$$\rho = \frac{2\sigma}{\Delta F_0(T_п)} + \frac{9k\lambda}{\pi\omega d^4 q}\,\frac{T_п(T_п - T_0)}{\Delta F_0(T_п)}\,e^{U/kT_п} \tag{9}$$

показывает, что при больших размерах ρ (малых $\Delta F_0(T_п)$) изменение температуры поверхности центра происходит очень медленно. В этом случае можно принять $T_п \cong \mathrm{const}$ и пользоваться формулой (6). Зная зависимость температуры поверхности центра от его размера (9) и связь между размером центра и скоростью его роста, можно найти скорость роста центра, отнесенную непосредственно к температуре превращения.

При расчете примем [2]

$$\omega = \frac{3}{4}\,\frac{k\vartheta_D}{h}; \tag{10}$$

θ_D — характеристическая температура; h — квантовая постоянная.

Формула (9) справедлива до тех пор, пока

$$T_п < T_{рав},\quad T_{рав} = T_\infty e^{-2\sigma/q\rho}; \tag{11}$$

T_∞ — температура равновесия фаз при плоской границе их соприкосновения.

Если $T_п \cong T_{рав}$, то скорость роста центра описывается формулой

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\lambda}{q} \; \frac{T_\infty e^{-2\sigma/q\rho} - T_0}{\rho}. \tag{12}$$

Применим изложенные соображения к полиморфному превращению $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$. В этом случае ([3]) $\lambda = 0{,}227$ кал / град·см·сек, $d = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ см, $q = 41{,}8$ кал / см^3, $\theta_D = 420°$K.

Значение $\Delta F_0 / RT$ вычислено из температурной зависимости теплоемкости железа ([4]). Надежных экспериментальных данных для σ и U в настоящее время нет. Примем ([5]) $\sigma \cong 24$ эрг / см^2 = $5{,}76 \cdot 10^{-5}$ кал / см^2. Относительно численного значения U нет прямых указаний. Мы будем считать его условно, чтобы подчеркнуть интересующий нас эффект, много меньшим, чем это, повидимому, имеет место в действительности, положив $U = 2000$ кал / г·атом. При этом температура поверхности центра ($T_0 = 950°$ K) изобразится кривой, показанной на рис. 1. Во всем рассматриваемом интервале значений ρ $T_п < T_{рав}$.

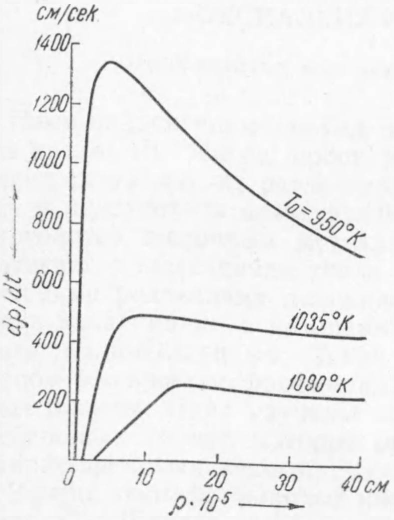

Рис. 2

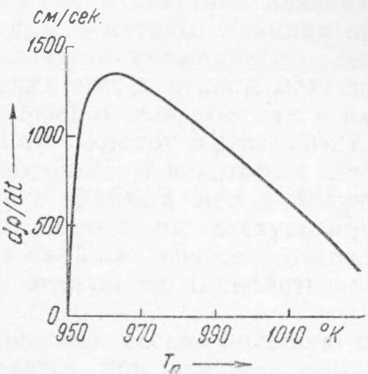

Рис. 3

Скорость роста частицы в зависимости от ее размера для разных T_0 представлена на рис. 2.

Зависимость скорости роста центра от истинной температуры фазового превращения $T_п$ отражена на рис. 3. Разумеется, при больших U разница между $T_п$ и T_0 много меньше, чем это показано на рис. 1. Все же вероятно, что при реальных значениях U течение фазового превращения существенно отличается от изотермического случая.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
29 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Любов, ДАН, **72**, 273 (1950). [2] Б. Я. Любов, ДАН, **78**, 895 (1951). [3] Б. Г. Лившиц, Физические свойства сплавов, 1946. [4] C. Zener, Metals technology, **13**, № 1, Techn. publ., 1925 (1946). [5] J. C. Fisher, J. H. Hollomon and D. Turnbull, Journ. of Metals, **1**, 691 (1949).