

Б. Я. ЛЮБОВ

**НЕСТАЦИОНАРНАЯ СКОРОСТЬ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕНТРОВ
НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ БОЛЬШИХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 5 V 1953)

При охлаждении однокомпонентной системы, способной существовать в различных фазовых состояниях (например, полиморфного металла), ниже температуры равновесия фаз высокотемпературное состояние с чисто термодинамической точки зрения должно бесследно исчезнуть. Однако опыт показывает, что высокотемпературная фаза может сохраняться и при низких температурах в течение длительного времени, находясь в метастабильном состоянии. Последнее обстоятельство объясняется неустойчивостью в переохлажденной фазе центров новой модификации, меньших некоторого критического размера. Такие центры, исходя из термодинамической выгоды процесса, должны рассасываться. На основании изложенного нельзя понять, каком образом центры новой фазы могут вырасти до критических размеров. Только статистическое рассмотрение, учитывающее возможность флуктуаций, приводящих к изменениям в системе, направленным в термодинамически невыгодную сторону, указывает выход из этого затруднения. Влияние флуктуаций обуславливает увеличение центров, меньших критического размера.

В каждый момент изотермической выдержки переохлажденной системы число центров новой фазы, имеющих размеры в интервале от ρ до $\rho + d\rho$, описывается функцией $Z(\rho, t)$, удовлетворяющей уравнению ⁽¹⁾:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ D(\rho) b(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{Z}{b(\rho)} \right] \right\}; \quad (1)$$

$b(\rho) = Ne^{-\Delta F(\rho)/kT}$ — функция, описывающая равновесное распределение центров; N — число атомов в системе; $\Delta F(\rho)$ — изменение свободной энергии системы при появлении в ней центра размера ρ ; $D(\rho)$ — коэффициент, зависящий от размера центра.

Для вычисления $D(\rho)$ — следует сравнить выражение для скорости роста центра новой фазы

$$\omega = - \frac{D(\rho)}{kT} \frac{d\Delta F(\rho)}{d\rho}, \quad (2)$$

вытекающее непосредственно из уравнения (1), с макроскопической кинетикой изменения размера центра.

Скорость роста центра новой фазы в однокомпонентной системе, вычисленная без учета влияния флуктуаций ⁽²⁾:

$$\frac{dn}{dt} = - n^* \omega \frac{e^{-U/kT}}{kT} \frac{d\Delta F_n}{dn}; \quad (3)$$

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

Ограничимся рассмотрением центров сферической формы. В этом случае $n\nu = \frac{4}{3}\pi\rho^3$; $dn = \frac{4\pi\rho^2}{\nu}d\rho$; ν — объем атома.

Из выражения (3) следует, что

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\omega\nu^2}{4\pi s} \frac{e^{-U/kT}}{kT} \frac{1}{\rho^2} \frac{d\Delta F(\rho)}{d(\rho)} = \frac{\omega\nu^2}{s} \frac{\Delta F_0}{kT} e^{-U/kT} \left(1 - \frac{\rho_{кр}}{\rho}\right); \quad (4)$$

s — площадь центрального сечения атома; $n^* \cong 4\pi\rho^2/s$; $\Delta F(\rho) = -\Delta F_0 \frac{4}{3}\pi\rho^3 + \sigma 4\pi\rho^2$; ΔF_0 — изменение свободной энергии при переходе единицы объема из старой фазы в новую; σ — поверхностная энергия; $\rho_{кр} = 2\sigma/\Delta F_0$.

Сравнивая (4) и (2), получим

$$D(\rho) = \frac{\lambda}{\rho^2}; \quad \lambda = \frac{\omega\nu^2}{4\pi s} e^{-U/kT}. \quad (5)$$

После введения переменных $x = \rho/\rho_{кр}$, $\tau = \lambda t/\rho_{кр}^4$ уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{x^2} \frac{\partial Z}{\partial x} - B \left(1 - \frac{1}{x}\right) Z \right], \quad (6)$$

где $B = 8\pi\rho_{кр}^2\sigma/kT = 2S_{кр}\sigma/kT$; $S_{кр}$ — площадь поверхности центра критических размеров.

В уравнении (6) второе слагаемое в квадратных скобках представляет термодинамический фактор, связанный с работой образования поверхности критического зародыша, а первое — кинетический, определяемый флуктуационными изменениями размеров частиц, зависящими от подвижности атомов при данной температуре. При больших переохлаждениях второй фактор не тормозит течения процесса, так как размер критического зародыша резко уменьшается по мере удаления температуры от равновесного значения. Вместе с тем подвижность атомов при уменьшении температуры падает и, наконец, становится фактором, определяющим кинетику процесса. Следовательно, для больших переохлаждений уравнение (6) можно переписать в виде

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\lambda}{\rho^2} \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right). \quad (7)$$

«Поток» частиц через данный размер

$$I(\rho, t) = -\frac{\lambda}{\rho^2} \frac{\partial Z}{\partial \rho}. \quad (8)$$

По прошествии достаточно большого времени при изотермической выдержке в системе устанавливается стационарное состояние, которое характеризуется «потоком» частиц через критический размер или скоростью зарождения центров новой фазы (3)

$$I_{ст} = Ke^{-\frac{U}{kT} - \frac{1}{\delta} B}; \quad (9)$$

K — коэффициент, который мы принимаем не зависящим от температуры.

При малых значениях ρ стационарное состояние достигается очень быстро, и поэтому можно принять

$$I(0, t) = I_{ст}. \quad (10)$$

Следует отметить, что для очень малых ρ теряется смысл представления об определенной структуре фазы. Поэтому ρ полагается равным нулю условно, считая это его значение соответствующим наименьшим размерам центра, совместимым с понятием данной структуры.

В системе, находящейся в метастабильном состоянии, отсутствуют центры новой фазы очень больших размеров,

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} I(\rho, t) = 0. \quad (11)$$

В качестве начального условия при больших предварительных перегревах естественно принять

$$I(\rho, 0) = 0. \quad (12)$$

Решение уравнения (7) при условиях (10), (11) и (12) имеет вид

$$I(\rho, t) = I_{ст} \left(\int_{\rho/2 (\lambda t)^{1/4}}^{\infty} e^{-\xi^4} d\xi \right) : \left(\int_0^{\infty} e^{-\xi^4} d\xi \right) = \frac{I_{ст}}{0,906} \int_{\rho/2 (\lambda t)^{1/4}}^{\infty} e^{-\xi^4} d\xi, \quad (13)$$

так как $\int_0^{\infty} e^{-\xi^4} d\xi = \frac{1}{4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = 0,906$.

Скорость зарождения центров новой фазы

$$I(\rho_{кр}, t) = \frac{I_{ст}}{0,906} \int_{1/2 \tau^{1/4}}^{\infty} e^{-\xi^4} d\xi. \quad (14)$$

Вид функции $I(\rho_{кр}, t)/I_{ст}$ для малых значений τ показан на рис. 1. При больших значениях τ скорость зарождения центров новой фазы асимптотически приближается к своему стационарному значению $I_{ст}$.

Все наше рассмотрение справедливо до тех пор, пока можно пренебрегать такими факторами, как столкновение центров друг с другом, уменьшение объема старой фазы в ходе превращения и т. п. Таким образом, формула (14) относится к начальной стадии процесса фазового превращения.

Зная $I(\rho, t)$, можно найти функцию распределения центров новой фазы по размерам

$$Z(\rho, t) = \frac{1}{\lambda} \int_{\rho}^{\infty} \xi^2 I(\xi, t) d\xi = \frac{I_{ст}}{2,718 \lambda} \left[2 (\lambda t)^{3/4} e^{-\rho^4/4 \lambda t} - \rho^3 \int_{\rho/2 (\lambda t)^{1/4}}^{\infty} e^{-\xi^4} d\xi \right]. \quad (15)$$

Объем, занимаемый новой фазой:

$$V(t) = \int_0^{\infty} Z(\rho, t) \frac{4}{3} \pi \rho^3 d\rho = \frac{16\pi}{9,513} I_{ст} \lambda^{3/4} t^{3/4}. \quad (16)$$

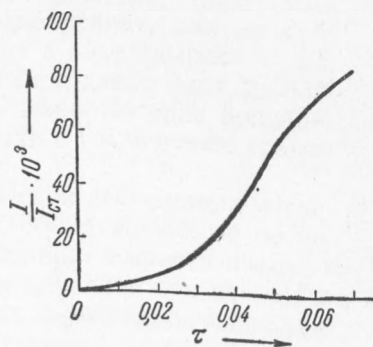


Рис. 1

Из формулы (16) следует, что скорость нарастания объема новой фазы в начальный момент изотермической выдержки равна нулю и потом увеличивается пропорционально $t^{3/4}$. С этим обстоятельством, повидимому, связано существование инкубационного периода, в течение которого начало превращения нельзя зафиксировать.

Следует отметить, что выражение (14) указывает максимальное значение скорости зарождения центров новой фазы в тех случаях, когда влиянием термодинамического фактора нельзя пренебречь. Действительно, в области субкритических размеров ($x < 1$) термодинамический фактор противодействует увеличению размера центров новой фазы и, следовательно, уменьшает вероятность достижения ими критических размеров. Таким образом, значения $I(\rho_{кр}, t)$, полученные при условии $B = 0$, всегда превосходят значения скорости зарождения центров новой фазы при $B > 0$. Приведенные соображения позволяют также думать, что при малых t и любых B истинная скорость зарождения центров новой фазы незначительно меньше вычисленной по формуле (14). Последнее предположение основано на том соображении, что первыми центрами новой фазы, достигающими критических размеров, будут те центры, которые, в среднем, во время роста от наименьших совместимых с понятием данной структуры размеров менее других подвергались затормаживающему влиянию термодинамического фактора.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
4 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 525 (1942). ² Б. Я. Любов, ДАН, 72, 273 (1950). ³ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.