Доклады Академии Наук СССР
1952. Том LXXXVII, № 4

*ФИЗИКА*

Л. С. ГУЛИДА и И. М. ЛИФШИЦ

# О РАЗВИТИИ ЗАРОДЫШЕЙ ЛОКАЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

*(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 1 VIII 1952)*

В работе авторов ([1]) были рассмотрены термодинамические потенциалы изотропной твердой фазы с вкрапленными в нее жидкими зародышами. Предполагалось, что выполняются условия, при которых корреляция между зародышами несущественна. В настоящей заметке рассматриваются потенциалы твердой фазы в условиях развитого локального плавления, когда размеры очагов жидкой фазы сравнимы со средними расстояниями между ними.

Для качественного учета корреляции между центрами плавления твердую фазу можно разделить на некоторое большое число достаточно малых участков с объемами $V$ таким образом, чтобы внутри каждого выделенного участка находилось одно жидкое ядро объема $v$, и фиксировать определенные условия на поверхности, ограничивающей объем $V$. Объемы $V$ и $v$ ограничены в случае изотропной твердой фазы сферами. Диаметр сферы $V$ равен среднему расстоянию между центрами зародышей. Выбор потенциала $\varphi$, описывающего состояние системы, определяется условиями, в которых происходит процесс локального плавления. Если остается постоянным объем системы, то в качестве потенциала $\varphi$ нужно взять свободную энергию $F$, а при постоянном внешнем давлении $P_0$ — термодинамический потенциал $\Phi$.

Пусть $\Delta\varphi$ будет изменением потенциала системы, вызванным возникновением жидкого очага объема $v$. Функция $\Delta\varphi = \Delta\varphi(v)$ при фиксированных $P_0$, $T$ может быть: а) монотонно возрастающей; б) иметь точку максимума при $v = v_0$; в) кроме точки максимума $v = v_0$ иметь точку минимума при $v = v_1$. В случае а) жидкие скопления, возникающие флуктуационным путем, неустойчивы. Случай б) соответствует образованию зародышей, в случае в) при $v_0 < v < v_1$ происходит рост жидких скоплений. При $v = v_1$ жидкое ядро будет в относительно устойчивом равновесии с твердой фазой.

Изменение потенциалов $F$ и $\Phi$ можно записать следующим образом:

$$\Delta F = \frac{p^2}{2k_2} v - w_0 V + \int\limits_{(V-v)} w\, dv - \frac{q}{T_0}(T - T_0)\, v + \alpha\sigma, \qquad (1)$$

$$\Delta\Phi = \Delta F + P_0 \Delta V,$$

где $w_0$ и $w$ — соответственно, плотность энергии деформации твердой фазы в начальном и конечном состояниях; $k_2$ и $k_1$ — модули объемного сжатия жидкой и твердой фаз; $T_0$ — температура плавления при

$P_0 = 0$; $T$ — фактическая температура твердой фазы в точке образования центра плавления; $\alpha$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела твердой и жидкой фаз; $\sigma$ — площадь поверхности жидкого ядра; $P$ — давление, возникающее на поверхности зародыша, равное ([1])

$$P = -k_2 \left\{ \frac{3u_{R_0}}{R_0} + \frac{\delta\rho}{\rho} \right\}; \tag{2}$$

$R_0$ — радиус зародыша; $u_{R_0}$ — упругое перемещение частиц на поверхности зародыша; $\rho_ж$ и $\rho$ — плотности жидкой и твердой фаз; $\delta\rho = \rho_ж - \rho$.

Перемещение $u_R$ определяется из решения уравнений равновесия в перемещениях. Граничные условия должны быть следующие:
при постоянном давлении:

$$\begin{aligned} &\sigma_{RR} = -P \text{ на поверхности, ограничивающей жидкое ядро;} \\ &\sigma_{RR} = -P_0 \text{ на сфере, ограничивающей объем } V; \end{aligned} \tag{3}$$

при постоянном объеме:

$$\begin{aligned} &\sigma_{RR} = -P \text{ на поверхности жидкого ядра;} \\ &u_R = \frac{-P_0 R'}{3k_1} \text{ на поверхности, ограничивающей объем } V = \frac{4\pi}{3} R'^3. \end{aligned} \tag{4}$$

Используя решение задачи Ламэ, получим после элементарных вычислений следующие значения для $u_R$, $P$, $\Delta F$, $\Delta\Phi$:

$$u_R = \left(a + \frac{b}{R^3}\right) R, \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{-(4\mu P_0 + 3k_1 P x)}{3k_1(3k_1 x + 4\mu)}, \\ b &= \frac{(P - P_0) R_0^3}{3k_1 x + 4\mu}, \\ P &= \frac{k_2\left[(4\mu + 3k_1) P_0 - k_1(3k_1 x + 4\mu)\frac{\delta\rho}{\rho}\right]}{k_1[3(k_1 - k_2)x + (4\mu + 3k_2)]}, \end{aligned}\right\} \text{при постоянном объеме системы} \tag{6}$$

где $\mu$ — модуль сдвига;

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{Px - P_0}{3k_1(1 - x)}, \\ b &= \frac{(P - P_0) R_0^3}{4\mu(1 - x)}, \\ P &= \frac{k_2(4\mu + 3k_1) P_0 - 4\mu k_1 k_2 (1 - x)\frac{\delta\rho}{\rho}}{k_1(4\mu + 3k_1) + 4\mu(k_2 - k_1)x}; \end{aligned}\right\} \text{при постоянном внешнем давлении} \tag{7}$$

$$\Delta\Phi = \left[\psi - q\frac{\Delta T}{T_0}\right] v + 4\pi R_0^2 \alpha; \tag{8}$$

$$\Delta F = \left[\psi_1 - q\frac{\Delta T}{T_0}\right] v + 4\pi R_0^2 \alpha, \tag{9}$$

где $x = \frac{v}{V} = \frac{R_0^3}{R'^3}$;

$$\psi = \psi(P_0, x) = [4\mu(k_2 - k_1)x + k_1(4\mu + 3k_2)]^{-2}\Big\{8k_1k_2\mu^2(k_1 - k_2)\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2 x^2 +$$
$$+ 2\mu\left[\frac{(k_1 - k_2)^2}{k_1}(4\mu + 3k_1)P_0^2 + 2k_2(4\mu + 3k_1)(k_1 - k_2)\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)P_0 +\right.$$
$$\left. + k_1k_2\left(4\mu k_2 - 3k_1k_2 - 8k_1\mu\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2\right)\right]x + (4\mu + 3k_2)\left[\frac{k_2 - k_1}{2}(4\mu + 3k_1)P_0^2 -\right.$$
$$\left. - k_1k_2(4\mu + 3k_1)\frac{\delta\rho}{\rho}P_0 + 2k_1^2\mu k_2\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2\right]\Big\}; \tag{10}$$

$$\psi_1 = \psi_1(P_0, x) = \frac{1}{2}\left[3k_1(k_1 - k_2)x + k_1(4\mu + 3k_2)\right]^{-2}\Big\{9k_1^3k_2(k_1 - k_2)\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2 x^2 +$$
$$+ \Big[(4\mu + 3k_1)\Big\{-3(k_2 - k_1)^2P_0^2 + 6k_1k_2(k_2 - k_1)\frac{\delta\rho}{\rho}P_0\Big\} + 3k_1^2k_2\{4\mu(k_1 - k_2) +$$
$$+ k_1(4\mu + 3k_2)\}\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2\Big]x + (4\mu + 3k_2)\Big\{(4\mu + 3k_1)(k_2 - k_1)P_0^2 -$$
$$- 2k_1k_2(4\mu + 3k_1)\frac{\delta\rho}{\rho}P_0 + 4k_1^2k_2\mu\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2\Big\}\Big\}. \tag{11}$$

Из выражений (8) — (11) следует, что при $x = 0$

$$\psi(P_0, 0) = \psi_1(P_0, 0) = [2k_1^2(4\mu + 3k_2)]^{-1}\{(4\mu + 3k_1)(k_2 - k_1)P_0^2 -$$
$$- 2k_1k_2(4\mu + 3k_1)\frac{\delta\rho}{\rho}P_0 + 4k_1^2k_2\mu\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2\Big\}, \tag{12}$$

$$\Delta F = \Delta\Phi.$$

Выражение (12) было получено авторами в [1] при рассмотрении случая, когда расстояния между центрами плавления значительно больше их размеров. Из (10) следует, что в случае полного плавления ($x = 1$)

$$\psi(P_0, 1) = \frac{k_2 - k_1}{2k_1k_2}P_0^2 - \frac{\delta\rho}{\rho}P_0. \tag{13}$$

Соотношение (13) также было получено в [1].

Рассмотрим ход кривых, дающих зависимость температуры начала локального плавления от давления, т. е. $\Delta T = \Delta T(P_0)$. Будем иметь кривые:

$\Delta T = \psi(P_0, x)\frac{T_0}{q}$ для случая плавления при постоянном давлении;

$\Delta T = \psi_1(P_0, x)\frac{T_0}{q}$ при постоянном объеме системы.

Для $x = 0$ эти кривые совпадают и дают зависимость $\Delta T_{лок}$ от давления $P_0$.

При $x = 1$ $\quad \psi_1(P_0, 1) = \frac{k_2 - k_1}{2k_1^2}P_0^2 - \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)P_0 + \frac{k_2}{2}\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2. \qquad (14)$

Из (6) имеем, что

$$\text{при } x=1 \quad P_0 = k_1\left(\frac{P}{k_2}+\frac{\delta\rho}{\rho}\right). \tag{15}$$

Подставляя (15) в (14), будем иметь $\psi_1$ как функцию $P$:

$$\psi_1 = \psi_1(P, 1) = \frac{k_2-k_1}{2k_2^2}P^2 - \frac{k_1}{k_2}\frac{\delta\rho}{\rho}P - \frac{k_1}{2}\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)^2.$$

В случае постоянного давления кривые $\Delta T = \frac{\psi T_0}{q}$ при $x=0,\ 1$ — параболы с точкой касания при $P_0 = \frac{k_2 k_1}{k_2-k_1}\frac{\delta\rho}{\rho}$, причем $\Delta T_{\text{лок}} > \Delta T_{\text{обыкн}}$, т. е. в случае постоянного внешнего давления локальное плавление начинается в условиях перегрева твердой фазы. Кривая $\Delta\Phi = \Delta\Phi(v)$ имеет одну точку максимума. Локальное плавление, развиваясь, захватывает всю твердую фазу. При заданном объеме системы кривая $\Delta T = \psi_1(P_0, 1)\frac{T_0}{q}$ лежит выше кривой $\Delta T_{\text{лок}} = \psi_1(P_0, 0)\frac{T_0}{q}$.

Таким образом, в условиях постоянного объема локальное плавление начинается при более низких температурах, чем плавление обыкновенное. На диаграмме $P_0$, $T$ существует область метастабильных состояний остановки локального плавления, т. е. область, соответствующая твердой фазе с вкрапленными в нее жидкими ядрами.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
12 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Лифшиц, Л. С. Гулида, ДАН, 87, № 3 (1952).