

О КИНЕТИКЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

Рассматривается модель зародышеобразования, в которой учтены флуктуации метастабильной фазы вблизи границы неустойчивости. На примере перехода жидкость-газ для Ван-дер-Ваальсовской системы получена система нелинейных уравнений, описывающих динамику начальной стадии фазового перехода. Численные расчеты дают многообразные сценарии зависимости от температурного перенапряжения, потока устойчивых зародышей и их роста. Результаты можно обобщить для переходов первого рода в твердых телах.

1. Введение. В теории фазовых переходов основное внимание уделяется фазовым переходам второго рода в связи с тем, что в критической точке фазового перехода (КТ) вторые производные термодинамического потенциала – теплоемкость, сжимаемость и другие, обращаются в бесконечность. При фазовых переходах первого рода испытывают скачок первые производные термодинамического потенциала – энергия, энтропия и другие. Статические характеристики системы существенных особенностей не имеют, за исключением критической точки КТ1, свойства которой близки к КТ [1]. Однако для изучения кинетики фазовых превращений фазовые переходы первого рода являются интересным объектом исследования и с теоретической, и с практической точек зрения.

Типичным фазовым переходом является переход жидкость(*g*)-газ(*S*) $g \rightleftharpoons S$. Характерным является наличие области сосуществования двух фаз и границ устойчивости (рис.1): $P_1(T)$ – граница устойчивости фазы *S*, $P_2(T)$ – граница устойчивости фазы *g*.

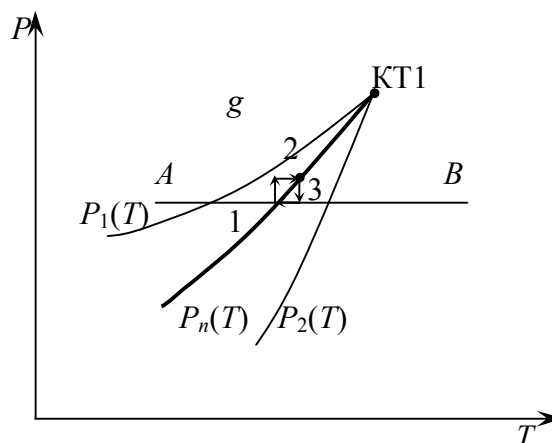
Кривая равновесного фазового перехода определяется уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Q}{T(V_s - V_g)}. \quad (1)$$

Выше этой кривой фаза *S* метастабильна, фаза *g* устойчива, ниже – ситуация обратная. На границе устойчивости сжимаемость метастабильной фазы $\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ обращается в бесконечность в соответствии с теорией Орнштейна-Цернике [2]:

$$\chi_T \sim (\Delta T)^{-\frac{1}{2}}, P = const; \chi_T \sim (\Delta P)^{-\frac{1}{2}}, T = const, \quad (2)$$

где ΔT , ΔP – "расстояния" до $P_1(T)$ и $P_2(T)$ для фаз *S* и *g* соответственно. При этом флуктуации метастабильной фазы будут бесконечными. В КТ1 исчезает различие между фазами, переход $g \rightleftharpoons S$ в закритической области является непрерывным. В КТ1 фазовый переход первого рода превращается в фазовый переход второго рода. КТ1 не обязательно имеет место. Например, для перехода «твердое-жидкое состояние» $l \rightleftharpoons g$ критической точки нет. Существование метастабильных состояний связано с наличием границ раздела фаз. Например, для перехода $l \rightleftharpoons g$ граница устойчивости типа $P_2(T)$ отсутствует, так кристалл не может находиться в перегретом состоянии. Заметим, то при фазовом переходе первого рода изменяется ближний порядок (атомный фактор), дальний порядок может и не измениться. При переходе $g \rightleftharpoons S$ дальний порядок существуют лишь в одной точке КТ1. Фазовый переход второго рода может сопровождаться фазовым переходом первого рода. Для магнитных и электрических систем в КТ выделяется (или поглощается) "скрытая" теплота за счет искажения решетки в результате явлений магнито- и электрострикции. Многообразны фазовые переходы при эволюции дефектной структуры в кристал-



Р и с. 1. Фазовая диаграмма перехода $g \rightleftharpoons S$; AB – линия перехода при $P=const$; $1 \rightarrow 2$ изменение равновесного состояния двух фаз при изменении давления ΔP или температуры ΔT .

лах [3], как правило, они относятся к фазовым переходам первого рода и сопровождаются акустической эмиссией.

В настоящей работе рассматривается кинетика зарождения новой фазы вдали от КТ1, где применима классическая теория. Исследование критического поведения представляет самостоятельную задачу.

2. Область существования фаз и границы устойчивости. Чтобы исследовать основные состояния при фазовом переходе первого рода достаточно рассмотреть уравнение третьего порядка [4]. Покажем это на примере уравнения Ван-дер-Ваальса. Введем безразмерные величины

$$x = T_c^{-1}(T - T_c), y = P_c^{-1}(P - P_c), Z = n_c^{-1}(n - n_c), \quad (3)$$

где T_c, P_c, n_c – значения температуры, давления и плотности частиц в критической точке соответственно. Уравнение основного состояния имеет вид

$$Z^3 + \frac{1}{3}(8x + y)Z + \frac{2}{3}(4x - y) = 0. \quad (4)$$

Границы устойчивости определим, полагая дискриминант уравнения $Q = p^3 + q^2 = 0$. Заметим, что для обобщения результатов интерес представляет решение вблизи КТ1. В этом случае удельная теплота перехода r , а также коэффициент поверхностного натяжения α относительно малы. Плотности фаз близки [1, 2, 4]; ситуация здесь близка к той, которая имеет место для фазовых переходов в поликристаллах. Выделим область значений

$$10^{-4} \ll |x|, |y| \ll 1 \quad (5)$$

с учетом того, что в области $|x| \lesssim 10^{-4} \div 10^{-5}$ существенными становятся критические явления, связанные с широкомасштабными флуктуациями [1, 2]. В этом случае границы устойчивости имеют вид

$$y_{1,2} = 4x \left[1 \pm \frac{2}{\sqrt{3}(-x)^{\frac{1}{2}}} \right], x \leq 0.$$

Индексы 1 и 2 относятся к S и g фазам соответственно. Уравнения состояния –

$$Z_1 = -\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\alpha}{3} - \frac{\pi}{3}\right), Z_2 = -2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\frac{\alpha}{3},$$

$$\cos\alpha = -\frac{q}{2(-p/3)^{3/2}}, p = \frac{1}{9}(8x + y), q = \frac{1}{3}(4x - y).$$

Кривую равновесного фазового перехода найдем из условия равенства термодинамических потенциалов двух фаз. С точностью до $x^2 \ll 1$ получим

$$q = 0, y_{II} = 4x. \quad (8)$$

Ниже кривой равновесного фазового перехода (рис.1) устойчиво решение Z_1 , фаза g метастабильна; выше устойчиво решение Z_2 , фаза S метастабильна. Оценим ширину области сосуществования фаз. Из (6), (8) получим, что последняя много меньше "расстояния" до КТ1.

$$\Delta y = \frac{8}{\sqrt{3}}(-x)^{\frac{3}{2}} \ll |x|, x = const; \Delta x = \frac{2}{\sqrt{3}}(-y)^{\frac{3}{2}} \ll |y|, y = const. \quad (9)$$

Для сжимаемости, с учетом определения величин T_c, P_c, n_c [5], получим выражение

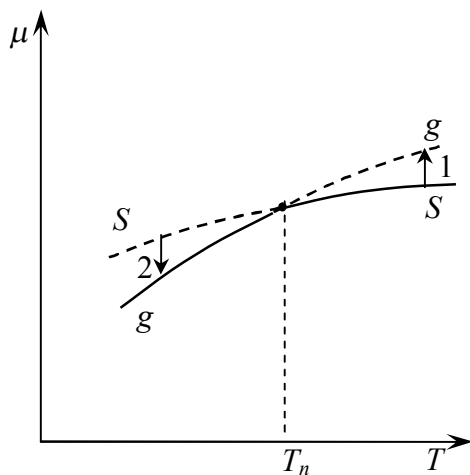
$$\chi_T = \frac{8}{3} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x. \quad (10)$$

Подставив в (10) решения (7), находим, что χ_T обращается в бесконечность по закону (2) для фазы S на границе $y=y_1$, а для фазы g на границе $y=y_2$. Это означает, что при конденсации $S \rightarrow g$ возможные зародыши фазы g исчезают при $y=y_2$ и на кривой фазового равновесия существует только фаза S . При переходе $g \rightarrow S$ на кривой $y=y_1$ исчезают возможные зародыши фазы S , на кривой фазового перехода существует только фаза g . Для образования зародышей новой фазы необходимо "перенапряжение" ΔP или ΔT (соответственно) (рис.2). Фазовый переход первого рода связан с созданием межфазной границы и, соответственно, с поверхностным натяжением α . Критический размер зародыша [6]

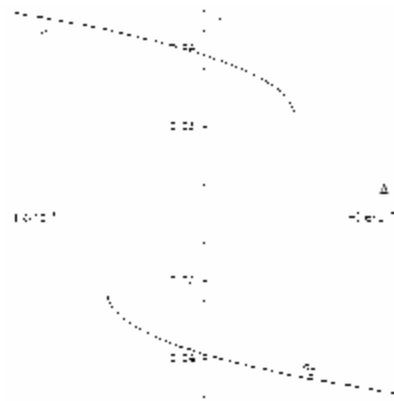
$$a_K = \left(\frac{2\alpha}{\Delta P} \right), \quad \Delta P = 4\Delta T \frac{P_c}{T_c}. \quad (11)$$

Заметим, что перенапряжения давления и температуры связаны друг с другом в соответствии с уравнением кривой равновесия (8). Ниже для определенности рассматриваем переход жидкость-газ $g \rightarrow S$. При образовании зародыша перенапряжение ΔP или ΔT переводит состояние (с точки зрения равновесного перехода) из точки 1 в точку 2 (рис.1). После образования устойчивого зародыша избыточное давление создается за счет разницы раздела, температура зародыша понижается в результате очень малого его роста из-за диффузии молекул в новую фазу: переход $2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ (рис.1). Дальнейший рост зародыша определяется потоком тепла, необходимого для перехода из фазы g в фазу S . В этом случае новая фаза зародыша g так же устойчива как и исходная фаза S , чем и обеспечивается квазиравновесная кинетика процесса.

На рис.3 представлено поведение решений для фаз S и g в зависимости от температурного расстояния от кривой равновесного фазового перехода $\Delta x = x - x_n$ при постоянном давлении. На рисунке 4 показана зависимость изотермической сжимаемости χ_T от Δx при постоянном давлении.

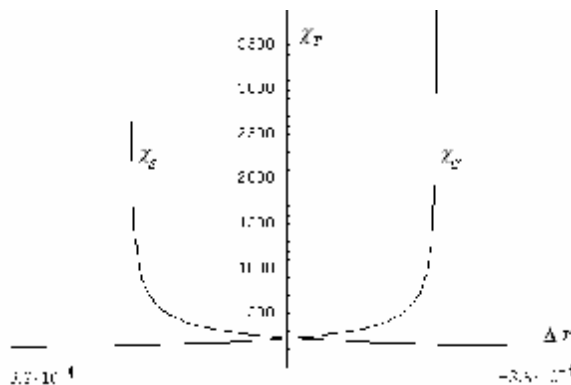


Р и с. 2. Зависимость химических потенциалов двух фаз от температуры: 1 – перенапряжение $\Delta\mu_1$ для перехода $g \rightarrow S$, 2 – $\Delta\mu_2$ для перехода $S \rightarrow g$

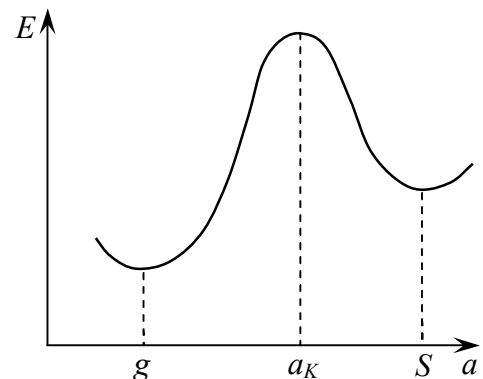


Р и с. 3. Зависимости $Z_g(\Delta x)$ от $Z_S(\Delta x)$ ($|x| = 10^{-3}$).

3. Кинетика образования зародышей. Как показано в [6], зародыш, имеющий критический размер, находится в возбужденном состоянии и может перейти как в состояние g , так и в состояние S (рис.5).



Р и с. 4. Зависимость $\chi_T(\Delta x)$.



Р и с. 5. Зависимость энергии зародыша от его размера.

Используя кинетическое уравнение в пространстве размеров зародышей типа уравнения Фоккера-Планка можно получить выражение для потока устойчивых зародышей, т.е. для числа зародышей в единице объема за 1 с., прошедших критическую область

$$J = f_0(a_K) \left. \frac{\partial B}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=a_K}. \quad (12)$$

Здесь $f_0(a)$ – равновесное распределение зародышей по размерам; $B(a)$ – функция, описывающая изменение размеров зародышей [6]

$$B(a) = \sqrt{\frac{k_B T}{\alpha}} [4\pi(a - a_K)]^{-1} \left(\frac{da}{dt} \right)_{\text{макро}}. \quad (13)$$

$\left(\frac{da}{dt} \right)_{\text{макро}}$ – скорость роста размеров зародыша, определяемая из макроскопических представлений; k_B – постоянная Больцмана. Равновесное распределение зародышей определим, используя теорию флуктуаций. Критический зародыш исходной фазы содержит число частиц $\bar{N} = N_g = n_g \vartheta_K$, где $\vartheta_K = \frac{4}{3} \pi a_K^3$. Дисперсия флуктуаций [5, 7]

$$\sigma^2 = \bar{N} [n_g K_B T \chi_T]. \quad (14)$$

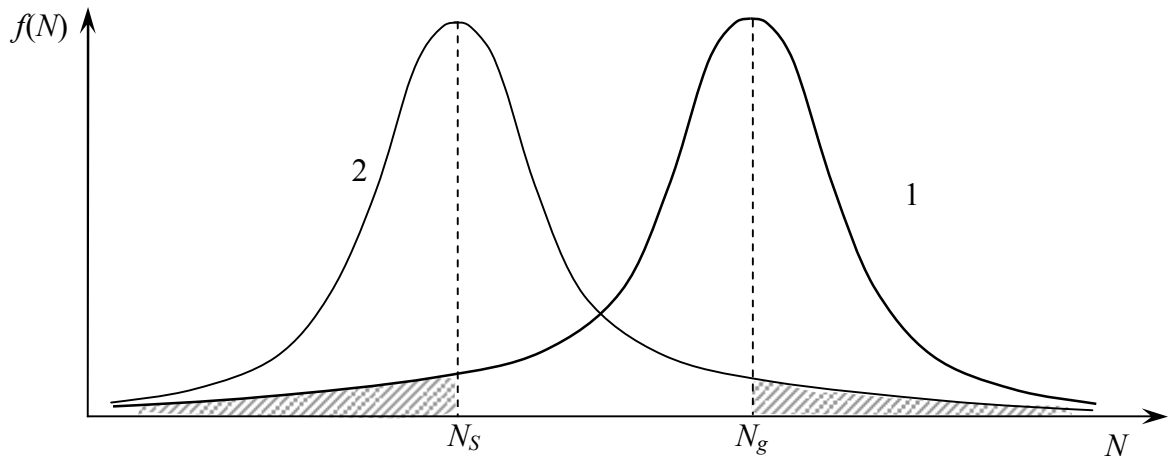
Устойчивые зародыши новой фазы содержат число частиц $N \geq N_S = n_S \vartheta_K$. Следовательно, принимая для флуктуаций распределение Гаусса [7] с дисперсией (14) получим для $f_0(a_K)$ выражение

$$f_0(a_K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \vartheta_K} \int_U^\infty e^{-x^2/2} dx = \frac{1}{2\vartheta_K} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{U}{\sqrt{2}} \right) \right), \quad (15)$$

где

$$U = \left(1 - \frac{n_S}{n_g} \right) \left(\frac{\vartheta_K n_g}{\chi_T} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

На рис.6 показаны функции распределения зародышей по размерам. Устойчивый зародыш новой фазы представляют "хвост" распределения исходной фазы. Из (15), (16) следует, что активное зародышеобразование происходит вблизи границы неустойчивости исходной фазы,



Р и с. 6. Распределение зародышей по размерам 1 – для перехода $g \rightarrow S$, $N_g = n_g \vartheta_K$, 2 – для перехода $S \rightarrow g$, $N_S = n_S \vartheta_K$.

когда $\chi_T \gg 1$. Чтобы получить выражение $\left(\frac{da}{dt} \right)_{\text{макро}}$ учтем, что рост зародыша определяется подводом к нему необходимого для фазового перехода тепла. Уравнение теплового баланса принимает вид

$$4\pi r \rho_S a^2 da = \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=a} 4\pi a^2 da, \quad (17)$$

где ρ_S – плотность фазы S . Для определения $\frac{\partial T}{\partial r}$ составим квазиравновесное приближение, полагая, что температура среды меняется медленно. Это справедливо, если зародышей мало. Из уравнения

$$\Delta T = 0 \quad (18)$$

получим

$$T = T_0 - (T_0 - T) \frac{a}{r}, \quad \frac{\partial T}{\partial r} (T_0 - T) \frac{a}{r^2} \quad (19)$$

где T_0 и T – температуры среды и зародыша соответственно. Подставляя (19) в (18), учитывая, что при $a=a_K$ $T_0 = T_K$, а используя формулу (12), найдем

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_{\text{макро}} = \frac{\lambda \alpha T_c}{2r \rho_s P_c} \frac{a - a_K}{a_K a^2}. \quad (20)$$

Подставляя (20) в (13) и определяя значения производной по a , найдем, что

$$\left. \frac{\partial B}{\partial a} \right|_{a=a_K} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{K_B T}{\alpha}} \frac{\lambda \Delta T_K}{r \rho \vartheta_K}. \quad (21)$$

Отметим, что из уравнений (18), (19) следует зависимость размера зародыша от времени:

$$a_K^{-1} a^2 = 1 + \frac{2\lambda(T_0 - T)}{r \rho a_K^2} t. \quad (22)$$

Чтобы получить замкнутую систему кинетических уравнений необходимо добавить уравнение теплового баланса, в котором теплота, получаемая системой, идет на образование новой фазы и изменение температуры. Удобно представить конечные уравнения в безразмерном виде. Введем величины:

$$I_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_B T_c}{\alpha a_K^2}}, \quad t_1^{-1} = \frac{\lambda}{C_P \rho_g a_K^2} = D_T a_K^{-2}, \quad \tau = t_1^{-1} t, \\ t_2^{-1} = \frac{2\lambda \Delta T_m}{r \rho_s a_K^2}, \quad t_3^{-1} = \frac{Q}{C_P \rho_g \Delta T_m}, \quad \theta = \frac{\Delta T}{\Delta T_m}. \quad (23)$$

Здесь $\Delta T_m = T_{cp} - T_{II}$ – максимально возможное изменение температуры от кривой равновесного перехода до границы неустойчивости; t_1, t_2, t_3 – постоянные времени для процессов образования зародышей, их роста и теплообмена с внешней средой соответственно, C_P – удельная теплоемкость, λ – теплопроводность, D_T – температуропроводность.

Безразмерный тепловой поток за время dt , связанный с образованием устойчивых зародышей, задается соотношением

$$dI_1 = (r \rho_s \vartheta_K)^{-1} J dt = I d\tau = I_0 \theta \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{U}{\sqrt{2}} \right) \right) d\tau. \quad (24)$$

Уравнение теплового баланса имеет вид

$$-\frac{d\theta}{d\tau} = I + \frac{3}{2} \frac{t_1}{t_2} \left(\int_0^\tau I(t) \left[1 + \frac{t_1}{t_2} (\tau - t) \right]^{\frac{1}{2}} dt \right) - \frac{t_1}{t_3}. \quad (25)$$

Второе слагаемое в правой части (24) записано в форме, учитывающей зависимость размеров зародышей от времени их образования. Зависимость кинетики зародышеобразования от состояния фаз (уравнения (7)) представлена в формуле (16), выражающей параметр U через $\chi_T = \chi_T(\theta)$. Система уравнений (24), (25) с включением (7), (11), (16) является сложной даже для численных расчетов. Можно ввести очевидные с физической точки зрения упрощения.

Размер критических зародышей можно считать одинаковым и определить из начального условия $\frac{d\theta}{d\tau} = 0$ или из условия

$$I = t_1 t_3^{-1}. \quad (26)$$

Это предположение оправдано, так как процесс идет активно вблизи границы устойчивости: при уменьшении перенапряжения число зародышей резко уменьшается, повышение температуры ограничено подводом тепла. Числовые оценки показывают, что $t_1 \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$ с., $t_2 \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ с., $t_3 \gtrsim t_2$ (или $t_3 \gg t_2$ в зависимости от подвода тепла), следовательно, выполняются условия

$$t_3 \gtrsim t_2 \gg t_1. \quad (27)$$

В этом случае решение можно получить методом итераций.

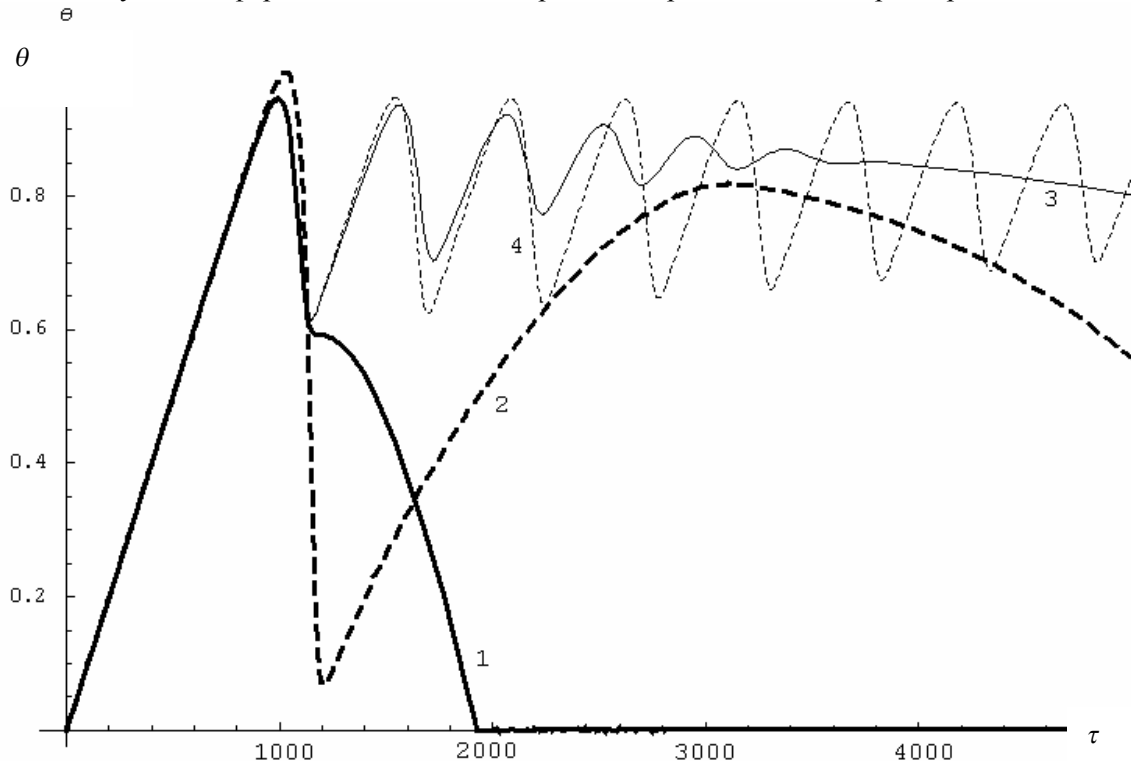
4. Процесс самоорганизации на начальном этапе. Мы рассматриваем фазовый переход в отсутствие макроскопических примесей, когда перенапряжение необходимо для зарождения новой фазы. Теплопроводность является активатором [8] процесса зародышеобразования вблизи границы неустойчивости. Вследствие неравенства (27) локальное снижение температуры не влияет существенно на образование новых зародышей. Изменение температуры системы отстает от роста числа зародышей. Процесс зародышеобразования является ингибитором, со временем температура системы снизится за счет чрезмерного роста зародышей. Таким образом, на начальном этапе должны наблюдаться колебания параметров процесса, затухающие при установлении стационарного процесса. Инерция на начальном этапе достаточно велика. Запаздывание можно учесть, если в выражении для $\chi_T(\cdot)$ принять

$$\theta = \begin{cases} \theta_0 = \theta(\tau = 0), & \tau \leq \tau_0, \\ \theta = \theta(\tau - \tau_0), & \tau \geq \tau_0; \end{cases} \quad \tau_0^{-1} = \frac{T_c}{\Delta T_m} t_1 D_r \left(\int_0^{\tau} J(\tau) d\tau \right)^{2/3}. \quad (28)$$

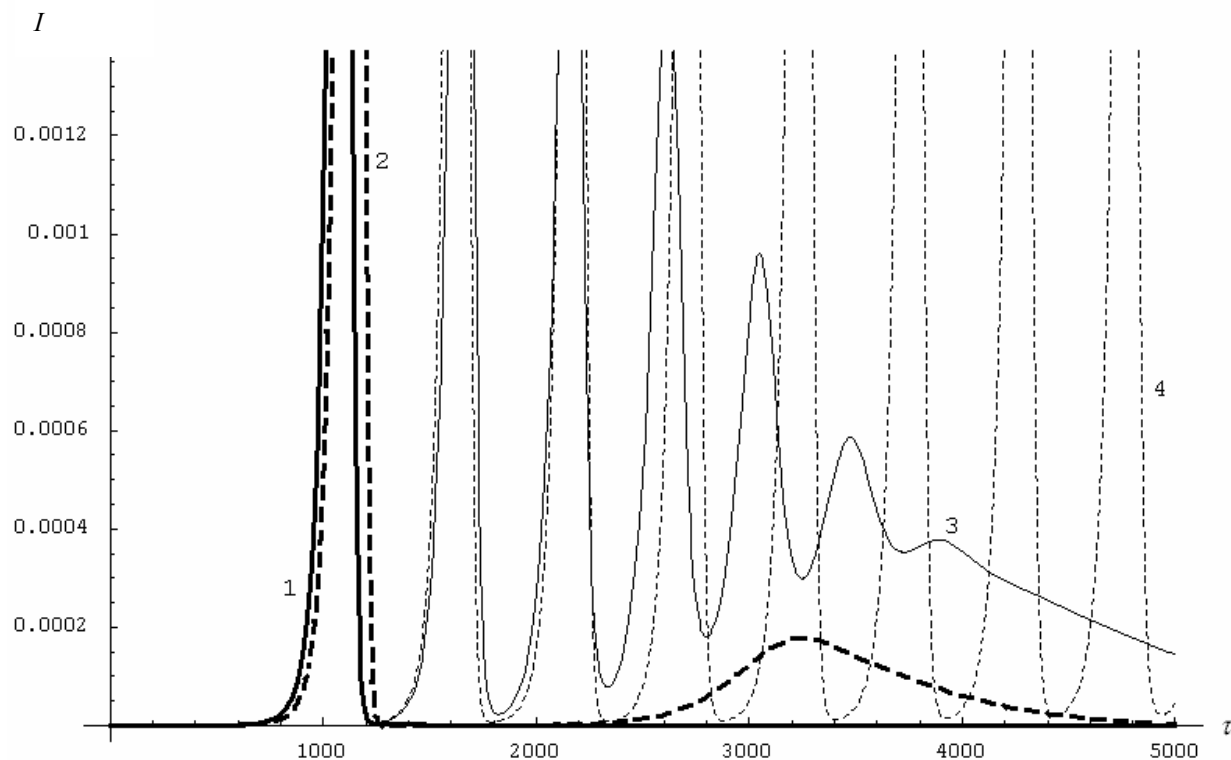
Здесь τ_0 – безразмерное время, необходимое для существенного изменения температуры; τ_0 уменьшается с увеличением числа зародышей.

Кинетика процесса зародышеобразования существенно зависит от соотношения характерных параметров: поверхностного натяжения ($I_0 \sim \alpha^{-1/2}$), подвода тепла (t_3/t_1), теплообмена зародышей с исходной фазой (t_2/t_1), а также "инерции" системы (τ_0). Семейство кривых, отражающих динамику температурного перенапряжения $\theta(\tau)$, а также поток устойчивых зародышей $I(\tau)$ весьма разнообразны. На рис. 7, 8 показаны наиболее характерные из таких зависимостей, вычисленные для значений $t_1 = 10^{-8}$ с., $t_3 t_1^{-1} = 10^3$ в предположении, что на начальном этапе τ_0 изменяется достаточно медленно.

Отметим, что $I(\tau)$ пропорциональна интенсивности акустической эмиссии при фазовых переходах в твердых телах или интенсивности кавитационных процессов при переходах жидкость-газ. Приведенные примеры показывают, что зародышеобразование может принципиально различаться для разных случаев; зависимость 1 отражает ситуацию, когда зародышеобразование завершается сразу на первом этапе; дальше фазовый переход реализуется за счет роста образовавшихся зародышей (на кривой $I(\tau)$ – один пик). В случае 2 помимо основного пика $I(\tau)$ образуется сегмент. В случае 3 наблюдается несколько колебаний $\theta(\tau)$ и несколько пиков $I(\tau)$, в случае 4 имеет место достаточно продолжительный процесс колебаний $\theta(\tau)$ и, соответственно, длинный цуг пиков $I(\tau)$. Таким образом, изменяя условия конкретного фазового перехода можно получить информацию о кинетике зародышеобразования и о параметрах системы.



Р и с. 7. Зависимости $\theta(\tau)$ для случаев: 1 — $I_0 = 1,8 \cdot 10^{-2}$, $t_2/t_1 = 30$, $\tau_0 = 10^2$; 2 — $I_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$, $t_2/t_1 = 30$, $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^2$; 3 — $I_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$, $t_2/t_1 = 50$, $\tau_0 = 10^2$; 4 — $I_0 = 1,8 \cdot 10^{-3}$, $t_2/t_1 = 30$, $\tau_0 = 10^2$.



Р и с. 8. Зависимость $I(\tau)$ для случаев, представленных на рис.7

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Ш.Ма Современная теория критических явлений. М.: Наука, 1980. 342 с.
2. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 282 с.
3. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформаций. Киев: Наукова думка, 1989. 240 с.
4. Попов В.А., Скиданенко В.И. Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АИУССР, 1970. С.49-80.
5. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1. М.: Мир, 1978. 442 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.Х. Физическая кинетика. М.: Физматлит. 2001. 332 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.V. Статистическая физика. Ч.1. М.: Физматлит. 2001. 360 с.
8. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Репке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. М.: Физматлит. 2002. 362 с.

УДК 539.37

О.В. Соснин, А.В. Громова, Э.В. Козлов, Ю.Ф. Иванов, С.В. Коновалов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СУБСТРУКТУР В СТАЛЯХ ПРИ УСТАЛОСТИ

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлены количественные закономерности эволюции дислокационных субструктур сталей 08X18H10T, 45Г17ЮЗ, 60ГС2, подвергнутых мало - и многоциклового усталостному нагружению до разрушения.

Введение. В настоящее время имеется значительное число работ, посвященных изучению дефектной структуры, формирующейся при усталостных испытаниях различных материалов. Анализ этих данных позволяет провести определенную классификацию наблюдаемых дислокационных структур и последовательностей их эволюции с ростом числа циклов [1-5]. В этой связи выделяются три группы материалов в зависимости от величины энергии дефекта упаковки и наличия твердорастворного упрочнения.

К первой группе материалов отнесем металлы и сплавы, для малых пластических деформаций (малого числа циклов) которых характерным является хаотическое распределение дислокаций и дислокационных петель малого диаметра. Это алюминий и некоторые сплавы на его