Письма в ЖЭТФ, том 56, вып.7, стр.381 - 385 10 октября 1992 г.

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ

Е.А.Бренер, В.И.Марченко

Институт физики твердого тела РАН

142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17 сентября 1992 г.

Построена теория критического зародыша при фазовом переходе первого рода в твердом теле. Показано, что критический зародыш сильно сплюснут, так как при этом понижается упругая энергия деформаций, возникающих из-за разности плотностей фаз. С использованием аналогии с задачей о трещине найдена энергия образования такого зародыша. Обсуждается возможность перехода от несферических к сферическим зародышам при увеличении пересыщения.

Скорость зарождения новой фазы при фазовом переходе первого рода определяется равновесной функцией распределения зародышей и кинетикой их роста (например, [1]). Если отвлечься от эффектов анизотропии, то, благодаря наличию равновесных вакансий и межузлий в объеме кристалла, стадия зарождения в нем в непосредственной окрестности перехода ничем не должна отличаться от процесса зарождения, например, капель жидкости в пересыщенном паре. Однако по кинетическим причинам, при удалении от точки перехода, может оказаться более эффективным иной путь зарождения.

Пренебрежем наличием равновесных дефектов в кристалле. Тогда, вокруг зародыша новой фазы, благодаря разности плотностей обеих фаз, должны возникнуть деформации. Как отметили Лифшиц и Гулида [2], учет этих деформаций существенно изменяет картину зарождения. Моторин [3] указал, однако, на ошибочность утверждения работы [2] о наличии явления равновесного стрикционного гистерезиса. Дело в том, что в работе [2] был рассмотрен сферический зародыш, а более выгодным оказывается зародыш некоторой сплюснутой формы.

В настоящей работе предлагается решение задачи о критическом зародыше в изотропном кристалле. Решение оказывается возможным, благодаря использованию точных результатов Гриффитса [4] и Снеддона [5] в теории трещин.

Изменение свободной энергии при образовании зародыша новой фазы имеет вид:

$$\Delta F = \int f_s dV_{so} + F_L + \int \alpha dS - \int f_{so} dV_o. \qquad (1)$$

Здесь f_s и f_{so} – плотность свободной энергии деформированного и исходного недеформированного кристалла соответственно,

$$f_s - f_{so} = \frac{1}{2}\sigma_{ik}u_{ik}, \qquad (2)$$

σ_{ik}, u_{ik} – тензоры напряжений и деформаций (предполагаем, для простоты изложения, что фазовый переход происходит при нулевом внешнем давлении); dV_{so} – элемент интегрирования по объему недеформированного состояния кристалла, исключая объем зародыша; в последнем интеграле интегрирование ведется по всему объему исходного состояния; α – поверхностная энергия границы раздела фаз; F_L – объемная свободная энергия зародыша новой фазы:

$$F_L = \mu N - PV. \tag{3}$$

Пока для определенности рассматриваем плавление, то есть новая фаза, занимающая объем V и содержащая N частиц, является однородным расплавом с химическим потенциалом μ и давлением P.

Представим энергию (1) в виде

$$\Delta F = \int (f_s - f_{so}) dV_{so} + (\mu - Pv_s - f_{so}v_s)N - P(V - v_sN) + \int \alpha dS, \tag{4}$$

где v_s – атомный объем кристалла при нулевом давлении. Подставляя соотношение (2) и выполняя интегрирование по частям (для равновесного поля деформаций), сведем первый член в выражении (4) к следующему интегралу по границе зародыша

$$\int (f_s - f_{so}) dV_{so} = -\frac{1}{2} \int \sigma_{in} u_i dS = \frac{1}{2} P \int u_n dS. \tag{5}$$

Последнее равенство верно при пренебрежении эффектами поверхностного натяжения [6] в граничных условиях механического равновесия. Учитывая сплошность среды, для объема расплава имеем

$$V = Nv_L(P) = Nv_s + \int u_n dS, \tag{6}$$

где $v_L(P)$ – атомный объем жидкости при давлении P, а последний член описывает изменение объема кристалла при деформации. Окончательно, используя (5) и (6), преобразуем выражение (4) к виду

$$\Delta F = (\mu - Pv_s - f_{so}v_s)N - \frac{1}{2} P \int u_n dS + \int \alpha dS. \tag{7}$$

Рассмотрим зародыш в виде сильно сплюснутой круговой лунки с радиусом R и высотой $h \ll R$. Тогда для решения задачи теории упругости в первом приближении пренебрежем высотой лунки. При этом давление P, действующее со стороны жидкости на кристалл, задано на плоском круговом разрезе внутри радиуса R. Эта задача полностью эквивалентна задаче о трещине [4,5]. Для нас необходимо (см. (7)) лишь нормальная компонента вектора смещения $u_n = u_z$ на границе фаз

$$u_z = 4P(1 - \sigma^2)(R^2 - r^2)^{1/2}/\pi E \tag{8}$$

(см. [5]), здесь σ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга.

Отметим, что в литературе много места занимает обсуждение расходимости напряжений вблизи края трещины. Однако напряжения становятся значительными лишь на атомных расстояниях так же, как у дислокаций и у точечных дефектов.

Для вычисления давления P воспользуемся условием фазового равновесия Гиббса–Томсона, в котором, в главном приближении по малости отклонения от точки фазового перехода, можно пренебречь капиллярными и стрикционными поправками

$$\mu(P) = (P + f_{so})v_s. \tag{9}$$

Разлагая химпотенциал μ по P, находим

$$P = \Delta\mu/(v_L - v_s), \tag{10}$$

где v_L – атомный объем жидкости при нулевом давлении, а величина

$$\Delta\mu = v_s f_{so} - \mu(0) \tag{11}$$

задает степень отклонения от точки фазового перехода.

С учетом соотношений (7), (8) и (9) энергия образования зародыша равна

$$\Delta F = -\frac{1}{2}P\int u_n dS + \int \alpha dS = -8P^2(1-\sigma^2)R^3/3E + 2\pi R^2\alpha. \tag{12}$$

Это выражение полностью совпадает с энергией трещины. Радиус критического зародыша, соответствующий экстремуму энергии (12), равен

$$R_c = \pi E\alpha/2(1-\sigma^2)P^2, \tag{13}$$

а энергия зародыша при этом с учетом (10)

$$\Delta F_c = \pi^3\alpha^3E^2(v_L - v_s)^4/6(1-\sigma^2)^2(\Delta\mu)^4. \tag{14}$$

Из соотношений (6), (8), (10) и (13) найдем полное число частиц в критическом зародыше

$$N_c = 2\pi^3\alpha^3E^2(v_L - v_s)^4/3(1-\sigma^2)^2(\Delta\mu)^5. \tag{15}$$

Высоту лунки h можно оценить, используя соотношение

$$bhR^2 = v_s N, \tag{16}$$

где b численный фактор, зависящий от формы зародыша. Из (11), (13), (15) и (16) находим отношение

$$h_c/R_c \sim (1-\sigma^2)v_s\Delta\mu/E(v_L - v_s)^2. \tag{17}$$

Заметим, что энергия зародыша в рассматриваемом приближении не зависит от деталей формы. Нетрудно убедиться, что в главном приближении зародыш представляет собой фигуру ограниченную двумя мелкими сферическими сегментами. Дело в том, что основная формозависящая поправка в условии Гиббса–Томсона (9) связана с капиллярным эффектом ($\alpha K v_s$, где K – кривизна поверхности), в то время как зависимостью от формы деформационной поправки можно пренебречь. В итоге кривизна K оказывается постоянной.

Таким образом, при сколь угодно малых значениях $\Delta\mu$ критический зародыш существует и тем самым гистерезис отсутствует. Однако стрикционный эффект, обусловленный различием атомных объемов фаз, приводит к существенному увеличению энергии образования зародыша $\Delta F_c \propto (\Delta\mu)^{-4}$ по сравнению с обычной зависимостью $\Delta F_c \propto (\Delta\mu)^{-2}$. Из соотношения (17) видно, что при малых $\Delta\mu$ высота лунки много меньше ее радиуса и при увеличении

$\Delta\mu$ зародыш становится более округлым. Согласно [2] при $\Delta\mu$, превышающих критическое значение $\Delta\mu_c$

$$\Delta\mu_c = (v_L - v_s)^2 E(1+2\beta)/3v_s(1+\sigma)(1+\beta)^2, \tag{18}$$

$$\beta = 2E/3(1+\sigma)k,$$

где k – модуль объемного сжатия жидкости, существует решение в виде сферического зародыша (отметим, что при $\Delta\mu \sim \Delta\mu_c$ из (17) следует $h_c/R_c \sim \sim 1$). Однако в области $\Delta\mu_c < \Delta\mu < \Delta\mu_s$ это решение является неустойчивым по отношению к возмущению формы вида

$$R = R_c + \delta Y_{20}(\theta), \tag{19}$$

где Y – вторая сферическая гармоника. Простое, но довольно длинное вычисление приводит к следующему выражению для $\Delta\mu_s$

$$\Delta\mu_s = f(\sigma,\beta)\Delta\mu_c,$$

где функция $f \geq 1$ весьма громоздка. Таким образом, при $\Delta\mu > \Delta\mu_s$ возможен переход от несферических к сферическим критическим зародышам. Так как для возмущения (19) нет симметрийного запрета на наличие кубического по δ члена в энергии, то этот переход не является непрерывным. В точке перехода энергии критических зародышей (сферического и несферического) совпадают. Однако даже в условиях, когда критический зародыш является сферическим, по мере роста, при достижении размера R_s теряется устойчивость по отношению к возмущению вида (19). Значение R_s равно размеру сферического критического зародыша при $\Delta\mu = \Delta\mu_s$:

$$R_s = 2\alpha/(\Delta\mu_s - \Delta\mu_c). \tag{20}$$

Вопрос о развитии этой неустойчивости и о форме разрастающегося зародыша не может быть решен в рамках термодинамики и требует решения кинетической задачи.

В двумерном случае рассмотренный переход от некруглых к круглым критическим зародышам может быть непрерывным, так как при возмущении радиуса на теряющей устойчивость гармонике $\delta\cos 2\theta$ симметрия запрещает кубический по δ член в энергии (состояния δ и $-\delta$ отличаются поворотом на угол $\pi/2$). В остальном результаты в двумерном случае аналогичны трехмерным. В частности, приведем параметры критического зародыша при малых $\Delta\mu$ (ср. [4])

$$u_z = 2P(1-\sigma^2)(R^2-r^2)^{1/2}/E, \tag{8a}$$

$$R_c = 2E\alpha/\pi(1-\sigma^2)P^2, \tag{13a}$$

$$\Delta F_c = 4\alpha^2 E(v_L - v_s)^2/\pi(1-\sigma^2)(\Delta\mu)^2. \tag{14a}$$

При твердофазном превращении, когда зародыш новой фазы тоже кристалл, условие постоянства давления внутри зародыша необязательно. Однако полученное выше решение является экстремумом и в этом случае. Заметим еще, что при переходах с малым дефектом объема, например, для переходов близких ко второму роду, для магнитных переходов и т.п., возможна ситуация, когда создание кристаллических дефектов (вакансий, межузлий и дислокаций) на межфазной границе затруднено. При этом граница является когерентной, что приводит к дополнительному условию непрерывности на вектора смещений на этой границе (см. условие (П, 6) в работе [7]. При таком ограничении зародышеобразование возможно лишь при превышении критического пересыщения $\Delta\mu_c$ и зародыш является сферическим [7].

Мы благодарим В.Ф.Гантмахера, С.В.Иорданского и Д.Е.Темкина за полезные дискуссии. Работа частично финансировалась грантом Американского Физического Общества.

---

1. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский, Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
2. И.М.Лифшиц, Л.С.Гулида, ДАН СССР **87**, 377 (1952).
3. В.И.Моторин, ФТТ **29**, 1277 (1987).
4. A.A.Griffith, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **221**, 163 (1920); см. также "Proceedings of the 1st International Congress for Applied Mechanics, Delft, 1924" J. Weltman, Jr., Delft, 1925, 55.
5. I.N.Sneddon, Proc. Roy. Soc. A **187**, 229 (1946).
6. В.И.Марченко, А.Я.Паршин, ЖЭТФ **90**, 2241 (1980).
7. А.Л.Ройтбурд, Д.Е.Темкин, ФТТ **28**, 775 (1986).

3 Зак. 3345