

УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ

В.В.Авилов

Рассмотрено влияние сдвиговых напряжений на термодинамические условия появления зародыша при фазовом переходе первого рода в твердом теле. Показано, что внешние сдвиговые напряжения уменьшают давление фазового перехода по сравнению с чисто гидростатическим сжатием.

В настоящей работе на основании простых термодинамических соображений рассмотрено влияние сдвиговых напряжений на фазовые переходы первого рода в твердых телах. Хотя существует большое количество экспериментальных данных по этому вопросу ¹, теоретического объяснения наблюдавшихся закономерностей дано не было. В настоящей работе в приближении сферического зародыша в упругой изотропной среде получена связь параметров гистерезиса при фазовом переходе с упругими модулями обеих фаз. Теоретически рассмотрены наблюдавшиеся во многих экспериментах ² фазовые переходы при воздействии внешних сдвиговых напряжений. На примере фазового перехода в водороде рассмотрено по-

строение фазовых диаграмм на плоскости давление-сдвиг. Предложен новый механизм пластичности, связанный с фазовым переходом при наличии сдвига, когда зародыш новой фазы не устойчив относительно обратного фазового перехода.

Пусть вещество может существовать в виде двух фаз. Обозначим как f_i и v_i свободную энергию и объем (на атом) обеих фаз, K_i — модуль объемного сжатия и σ_i — коэффициент Пуассона ($i = 1, 2$). Рассмотрим условия фазового перехода при всестороннем равномерном сжатии фазы 1 давлением p . Пусть зародыш состоит из n атомов, занимавших при $p = 0$ сферу радиуса R . Для вычисления давления p' внутри зародыша воспользуемся решением задачи о деформации среды со сферической полостью³. Смещение среды на границе зародыша есть

$$\Delta R = -\frac{pR}{3K_1} + \frac{(p' - p)(1 + \sigma_1)R}{6K_1(1 - 2\sigma_1)}. \quad (1)$$

С другой стороны, объем зародыша определяется уравнением состояния новой фазы $4\pi(R + \Delta R)^3/3 = nv_2(p')$. Используя формулы теории упругости и предполагая малым относительный скачок объема фаз, получим

$$p' = p + \frac{\Delta v(p)}{v_1(p)} K', \quad \Delta v(p) = v_2(p) - v_1(p), \quad (2)$$

$$\text{где } K' = \left[\frac{3}{4G_1} + \frac{1}{K_2} \right]^{-1}, \quad G_1 = \frac{3(1 - 2\sigma_1)}{2(1 + \sigma_1)} K_1. \quad (3)$$

Мы видим, что при переходе к более плотной фазе давление внутри зародыша меньше, чем p .

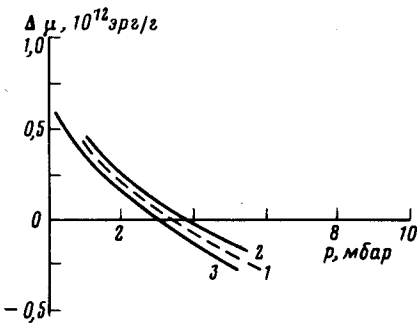


Рис. 1

Рис.1. Разность химпотенциалов металлического и молекулярного водорода как функция давления при всестороннем равномерном сжатии: 1 — $\Delta \mu_H$, 2 и 3 соответственно $\Delta \mu$ при переходе из фазы 1 в 2 и обратно

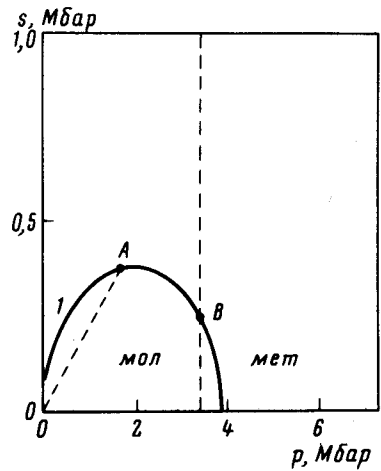


Рис. 2

Рис.2. Фазовая диаграмма водорода в координатах ps

Для описания фазового перехода используем введенный Гиббсом (см. *) локальный химпотенциал $\mu_i = f_i + p'v_i$, где свободная энергия f_i включает энергию сдвиговых деформаций. Зародыш будет расти, если на его границе отрицательна величина

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1. \quad (4)$$

Сдвиговые напряжения содержатся только в фазе 1, зародыш сжат гидростатически. Используя формулы теории упругости ³ для величин сдвиговых напряжений и для f_i , получим $\Delta \mu = \Delta \mu_h + \delta \mu$,

$$\text{где} \quad \Delta \mu_h = \mu_2(p) - \mu_1(p), \quad \delta \mu = \frac{K'}{2v_1(p)} [\Delta v(p)]^2. \quad (5)$$

Величина $\Delta \mu_h$ вычислена при отсутствии сдвиговых напряжений. Мы видим, что $\delta \mu$ положительно и, следовательно, $\Delta \mu$ обращается в нуль при более высоких давлениях, чем $\Delta \mu_h$. Если мы рассматриваем обратный переход из фазы 2 в 1, то сдвиг химпотенциала определяется формулами (3) и (5), если поменять в них местами индексы 1 и 2. Сдвиговые напряжения появляются теперь в фазе 2, поэтому $\Delta \mu = \Delta \mu_h - \delta \mu$.

На рис.1 приведено $\Delta \mu(p)$ для перехода водорода из молекулярной в металлическую фазу и обратно. Уравнение состояния молекулярной фазы взято из эксперимента ⁵, для металлической использован расчет ⁶, положено $\sigma = 0,35$ как для молекулярной фазы ⁷, так и для металлической. Мы видим на рисунке характерную для фазовых переходов первого рода область гистерезиса.

Пусть теперь в системе есть не только внешнее всестороннее сжатие $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$, но и сдвиговые напряжения, задаваемые параметром s , так что компоненты тензора сдвиговых напряжений $\sigma_{xx}^s = \sigma_{yy}^s = s$, $\sigma_{zz}^s = -2s$, а все остальные компоненты $\sigma_{ij}^s = 0$. В силу сферической симметрии зародыща изменение свободной энергии всей системы содержит вклады линейные только по шпуру тензора внешних напряжений и, следовательно, могут быть лишь квадратичные по s вклады в свободную энергию и нет перекрестных членов, пропорциональных произведению ps и $p's$. При фазовом переходе термодинамически выгодно снятие сдвиговых напряжений, поэтому мы по-прежнему считаем, что зародыш гидростатически сжат давлением p' . Изменение химпотенциала фазы 1, обусловленное внешними сдвиговыми напряжениями, после усреднения по поверхности зародыща не зависит от p и p' . Его величину получим из решения задачи о деформации среды со сферической полостью при чисто сдвиговых напряжениях на бесконечности ³. В итоге имеем

$$\Delta \mu = \Delta \mu_h + \delta \mu - 15 \frac{s^2 v_1(p) (1 - \sigma_1^2)}{K_1 (7 - 5 \sigma_1) (1 - 2 \sigma_1)}. \quad (6)$$

Мы видим, что добавка к химпотенциалу за счет внешних сдвиговых напряжений всегда отрицательна и, следовательно, давление перехода p в новую фазу уменьшается. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма водорода в координатах pS при нулевой температуре. Кривая 1 соответствует обращению в нуль полного $\Delta \mu$.

Для устойчивости новой фазы необходимо, чтобы давление внутри зародыща p' попадало в область гистерезиса на рис. 1, т.е. $\Delta \mu(p') < 0$ при обратном фазовом переходе. На рис. 2 пунктиром показана граница устойчивости зародыща $p = 3,5$ Мбар. При меньших давлениях зародыш металлической фазы неустойчив относительно появления в нем зародышей молекулярной фазы. Поскольку при фазовом переходе снимаются внешние сдвиговые напряжения, то такая ситуация отвечает появлению нового механизма пластических деформаций. На рис.2 показана также траектория системы при одностороннем сжатии; близкая ситуация реализуется в устройствах типа алмазных наковален. С ростом давления сдвиговые напряжения растут пропорционально p (участок OA). При $p = 1,8$ Мбар должны появиться пластические деформации образца, обусловленные „виртуальным“ фазовым переходом, т.е. переходом в неустойчивую фазу, и далее зависимость $s(p)$ можно трактовать как зависимость предела текучести от p (участок AB). Граница устойчивости зародыща металлической фазы достигается при $p = 3,5$ Мбар (точка B). При чисто гидростатическом сжатии давление перехода составляет примерно 3,8 Мбар.

Рассмотренное нами приближение сферического зародыща справедливо на ранних стадиях роста зародыща, когда поверхностная энергия границы раздела фаз ($\propto R^2$) не мала по сравнению с

$n\Delta\epsilon \propto R^3$. С ростом R становится выгодным отклонение зародыша от сферической формы, соответствующий выигрыш в свободной энергии $\propto R^4$ и здесь не рассматривается. Поверхностная энергия определяет также кинетику фазового перехода. Ею определяются в каждом конкретном случае вероятности для двух конкурирующих процессов снятия сдвиговых напряжений — появление зародышей и пластических деформаций без изменения фазы.

Кроме снижения давления фазовых переходов ^{1,2}, применение в эксперименте сдвиговых напряжений позволяет получить новые фазы, которые вовсе не могут быть получены при чисто гидростатическом сжатии (см. например, ⁸).

Автор благодарит профессора Е.Н.Яковлева за ценные и плодотворные дискуссии, способствовавшие постановке и решению задачи, а также С.И.Анисимова и Р.Г.Архипова за ценные и полезные обсуждения.

Литература

1. Современная техника сверхвысоких давлений. М.: 1964.
2. Зубова Е.В., Бурдина К.П. ДАН СССР, 1972, 197, 1055.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости, М.: Наука, 1965, гл. 1
4. Остапенко Г.Т. Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма, Наукова Думка, Киев, 1977.
5. Каган Ю., Пушкарев В.В., Холас А. ЖЭТФ, 1977, 73, 967.
6. Григорьев Ф.В. и др. ЖЭТФ, 1978, 75, 1682.
7. Анисимов С.И., Петров Ю.В. Нулевые колебания твердого молекулярного водорода при высоких давлениях. Препринт ИТФ им. Л.Д.Ландау, 1979.
8. Ves S., Cardona M. Solid State Comm., 1981, 38, 1109.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 февраля 1983 г.