

УДК 669.25 : 536.42

К ТЕОРИИ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Ю. М. Мишин, И. М. Разумовский

Предложена модель гетерофазных флуктуаций (ГФФ) при фазовых переходах 1-го рода в твердом состоянии, основанная на теории Френкеля. Фаза, содержащая ГФФ, рассматривается как двухуровневая система, состоящая из n -атомных групп. Взаимодействие между ГФФ учтено в приближении среднего поля. Наличие ГФФ не смещает p - T -линию равновесия «чистых» фаз, но приводит к появлению линии абсолютной потери устойчивости. В рамках модели построены фазовые p - T -диаграммы, установлена возможность существования критической точки и закритических явлений. Предпереходное поведение сжимаемости, теплового расширения и теплоемкости качественно согласуются с экспериментально наблюдаемым.

При фазовых переходах 1-го рода (ФП1) в некоторой (иногда широкой) температурной окрестности точки перехода наблюдают предпереходные явления, заключающиеся в аномальном поведении ряда физических свойств: теплоемкости, сжимаемости, диффузного рассеяния и др. [1-4]. Эти аномалии связывают с особым состоянием системы в предпереходной области. Можно выделить два основных подхода к описанию предпереходного состояния.

Во-первых, предполагают, что вблизи точки превращения сильно возрастает динамический ближний порядок (атомный, ориентационный, порядок смещений и т. д.), отражающий тенденцию к локальному образованию метастабильной в данных условиях фазы [2-4]. При этом флуктуации параметра порядка рассматриваются как гомофазные, т. е. не нарушающие гомогенности стабильной фазы. Усиление ближнего порядка объясняют существованием по обе стороны от точки равновесия T_0 точек абсолютной потери устойчивости фаз, по мере приближения к которым флуктуации параметров аномально возрастают.

Второй подход, сформулированный Я. И. Френкелем [5, 6], состоит в учете ГФФ, возникающих вблизи точки ФП1. Согласно этой концепции, в результате тепловых флуктуаций в стабильной фазе появляются небольшие «островки» метастабильной фазы, концентрация которых возрастает вблизи T_0 . В отличие от предыдущего случая ГФФ являются не динамическими, а квазистатическими образованиями в том смысле, что время их жизни τ превышает характерное время релаксации ближнего порядка τ_p . Я. И. Френкелем показано, что появление ГФФ снижает термодинамический потенциал системы по сравнению с «чистой» фазой, и поэтому общепринятую термодинамику гетерогенного равновесия следует дополнить с учетом этого фактора.

Указанные подходы не исключают, а скорее дополняют друг друга, но это не снимает вопроса о том, какой из двух факторов оказывает определяющее влияние на свойства в каждом конкретном случае. Наблюдаемые особенности дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов на кристаллах в предпереходной области не допускают вполне однозначной интерпретации и могут быть объяснены как наличием ближнего порядка, так и существованием квазистатической (или даже равновесной статической) гетерогенности [4]. Что касается теплофизических, механических

и других характеристик, то их предпереходное поведение мало анализировалось в обсуждаемом смысле.

Одна из трудностей, вероятно, связана с недостатком моделей, доведенных до расчета экспериментально определяемых свойств. Это, в частности, касается и теории ГФФ. Предложенная в [5, 6] конкретная модель применима, по-видимому, лишь к конденсации (предконденсации) пара, а анализ предпереходных явлений носит сугубо оценочный характер. В последние годы идеи теории Я. И. Френкеля обсуждались [7-10] применительно к структурным превращениям типа смещения, в особенности к ω -превращению в ОЦК металлах, однако обстоятельный анализ влияния ГФФ на термодинамические свойства, насколько нам известно, отсутствует. В настоящей работе предлагается модель ГФФ при ФП в твердом состоянии, отражающая идею Я. И. Френкеля и при этом настолько простая, что в ее рамках удастся до конца рассчитать все термодинамические функции фаз в предпереходной области. Это позволяет проанализировать предпереходное поведение ряда физических свойств.

1. Модель гетерофазных флуктуаций

Пусть $\mu_A(p, T)$ и $\mu_B(p, T)$ — химические потенциалы атомов в «чистых» однокомпонентных фазах A и B и пусть при заданных давлении p и температуре T $\mu_A < \mu_B$. Для простоты все свойства фаз считаются изотропными. Систему, включающую N атомов в состоянии фазы A , разделим на $M = (N/n)$ ячеек, содержащих по $n \gg 1$ атомов. Допустим, что в результате флуктуаций каждая ячейка время от времени переходит в состояние фазы B и, пробыв в этом состоянии время $\tau \gg \tau_p$, возвращается в исходное состояние. Состояние системы в целом характеризуется средней по времени долей возбужденных, т. е. находящихся в B -состоянии, ячеек $\rho = M^*/M$, называемой в дальнейшем плотностью ГФФ. Таким образом, приходим к двухуровневой системе, состоящей из n -атомных групп. Свойства таких систем проанализированы [11-13] в приближении среднего поля. Ограничиваясь здесь этим приближением, запишем термодинамический потенциал системы в виде

$$\Phi = nM^*\mu_B + n(M - M^*)\mu_A + \frac{M^*(M - M^*)}{M^2} \lambda + kT \ln \frac{M!}{M^*!(M - M^*)!}, \quad (1)$$

где $\lambda = 2\lambda_{AB} - \lambda_{AA} - \lambda_{BB}$ — параметр взаимодействия между ячейками.

Применительно к ГФФ запись (1) правомерна при выполнении ряда условий.

1) Предполагается, что кристаллические решетки фаз имеют во всех ячейках фиксированные ориентации по отношению к выбранной системе координат, а их взаимная ориентация жестко определяется кристаллогеометрией превращения. Это позволяет при расчете дополнительной энтропии системы (последний член в (1)) учесть только конфигурационную часть, определяемую перестановками ячеек, находящихся в основном (A) и возбужденном (B) состояниях.

3) Взаимодействие между ячейками определяется двумя факторами: энергией межфазной границы A/B и упругой энергией, связанной с объемным эффектом превращения. Если учитывать только первый фактор, то взаимодействуют лишь ближайшие соседи, причем $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = 0$ и с точностью до геометрических коэффициентов $\lambda \approx \sigma (nv)^{2/3}$. Здесь σ — поверхностное натяжение границы фаз, v — атомный объем любой из фаз. Упругое же взаимодействие ячеек является дальнедействующим и, вообще говоря, непарным. Мы будем рассматривать ситуацию, когда упругой энергией можно пренебречь по сравнению с поверхностной. Это возможно, если

$$\sigma (nv)^{2/3} \gg \gamma (\Delta v)^2 nv, \quad (2)$$

где γ — модуль всестороннего сжатия, $\Delta v = v_B - v_A$ — объемный эффект превращения. При достаточно малых n неравенство (2) выполняется для

весьма многих ФП1. Так, для ГЦК—ГПУ превращения в кобальте $\Delta v/v \approx 0.36\%$ и при $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² имеем $n \ll 2 \cdot 10^4$; для плавления кобальта при $\Delta v/v \approx 2\%$ и $\sigma = 2 \cdot 10^{-1}$ Дж/м² имеем $n \ll 3 \cdot 10^3$.

3) Вместе с тем предполагается, что объем системы V линейно растет ($\Delta v > 0$) или уменьшается ($\Delta v < 0$) с ростом плотности ГФФ. Формально это означает, что мы пренебрегаем зависимостью σ от давления, и тогда из (1) получаем $V = \partial \Phi / \partial p = N (v_A + p \Delta v)$.

4) Число атомов в ячейке n — параметр модели, не зависящий от p и T . Считается, что n достаточно мало, но в то же время позволяет хотя бы условно выделить объемы фаз и межфазную границу и приписывать им термодинамические величины. Казалось бы, предположение $n = \text{const}$ не согласуется с классическими теориями зарождения, в которых всегда рассматривается некоторое распределение зародышей по размерам. Противоречия здесь нет: в нашей модели аналогом зародышей, рассматриваемых в классических теориях, являются не отдельные n -атомные ячейки, а связанные «кластеры», состоящие из нескольких соседствующих ячеек данного типа (A или B). Такие «кластеры» действительно распределены по размерам, хотя и не имеют одинаковую сферическую форму, предполагаемую в упомянутых теориях. Имея в виду эту оговорку, будем употреблять термины «зародыш» или ГФФ применительно к отдельным ячейкам.

После очевидных преобразований (1) получаем выражение для термодинамического потенциала системы (на атом) в рамках модели

$$\Phi(p, T, \rho) = \mu_A^I(p, T) + \rho \Delta \mu(p, T) + \rho(1 - \rho) \lambda(T)/n + \frac{kT}{n} [\rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho)], \quad (3)$$

где $\Delta \mu = \mu_B^I - \mu_A^I$. Формальное отличие от выражений, используемых для двухуровневых моделей в [11–13], заключается в зависимости параметра λ от T (через σ). Эта зависимость приводит к некоторым особенностям в поведении термодинамических функций.

2. Термодинамический анализ модели

Фазы, содержащие ГФФ. Для упрощения расчетов примем, что разности Δv , $\Delta u = u_B - u_A$, $\Delta s = s_B - s_A$ постоянны. Тогда $\Delta \mu = \Delta u + p \Delta v - T \Delta s$ — линейная функция от p и T , хотя каждая из функций μ_A и μ_B , вообще говоря, не линейна. Зависимость $\sigma(T)$ также считается линейной, в силу чего $\lambda(T) \approx u' - Ts'$, где $u' = \text{const}$, $s' = \text{const}$. В этом приближении линия равновесия «чистых» фаз в координатах (p, T) — прямая,

$$p = T \Delta s / \Delta v - \Delta u / \Delta v. \quad (4)$$

Первые производные термодинамического потенциала — энтропия и объем — испытывают постоянный скачок вдоль всей линии равновесия, а скачки вторых производных — теплоемкости, сжимаемости, теплового расширения — равны нулю. Предполагается, что функции μ_A и μ_B не имеют сингулярностей ни при каких p и T — обе «чистые» фазы всегда остаются абсолютно устойчивыми.

Выражение (3), учитывающее наличие ГФФ, описывает все промежуточные (не обязательно равновесные) состояния от «чистой» фазы A ($\rho = 0$) до «чистой» фазы B ($\rho = 1$). При фиксированных p и T равновесие наступает при значении ρ , обеспечивающем минимум (3),

$$\partial \Phi(p, T, \rho) / \partial \rho = 0, \quad \partial^2 \Phi(p, T, \rho) / \partial \rho^2 \geq 0. \quad (5)$$

Условия (5) определяют, как будет видно из дальнейшего, две функции $\rho_A(p, T)$ и $\rho_B(p, T)$, отвечающие двум локальным минимумам (3). Подставляя их в (3), получим

$$\mu_{A'}(p, T) = \varphi(p, T, \rho_A(p, T)), \quad \mu_{B'}(p, T) = \varphi(p, T, \rho_B(p, T)). \quad (6)$$

Можно считать, что функции (6) описывают реальные, содержащие ГФФ фазы A' и B' и являются обобщением функций μ_A и μ_B , описывающих «чистые» фазы A и B . Функции (6) позволяют проанализировать переходы между фазами A' и B' и предпереходные явления.

В безразмерных переменных

$$\left. \begin{aligned} \bar{p} &= p\Delta v/\Delta u + 1, \quad \bar{T} = kT/n\Delta u, \quad \alpha = u'/n\Delta u, \\ a &= n\Delta s/k, \quad a' = s'/k, \quad \bar{\varphi} = (\varphi - \mu_A)/\Delta u \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

равенства (3) и (5) запишутся в виде

$$\bar{\varphi}(\bar{p}, \bar{T}, \rho) = \rho\bar{p} + \rho(1-\rho)\alpha + \bar{T}[\rho \ln \rho + (1-\rho) \ln(1-\rho) - \alpha\rho - a'\rho(1-\rho)], \quad (8)$$

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \rho} = \bar{p} + (1-2\rho)\alpha + \bar{T}[\ln(\rho/(1-\rho)) - \alpha - a'(1-2\rho)] = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho^2} = -2\alpha + \bar{T}[1/\rho(1-\rho) + 2a'] > 0. \quad (10)$$

Условие (9) задает в координатах $\bar{p} - \bar{T} - \rho$ гладкую поверхность, показанную на рис. 1. Эту поверхность можно представить как сшитую

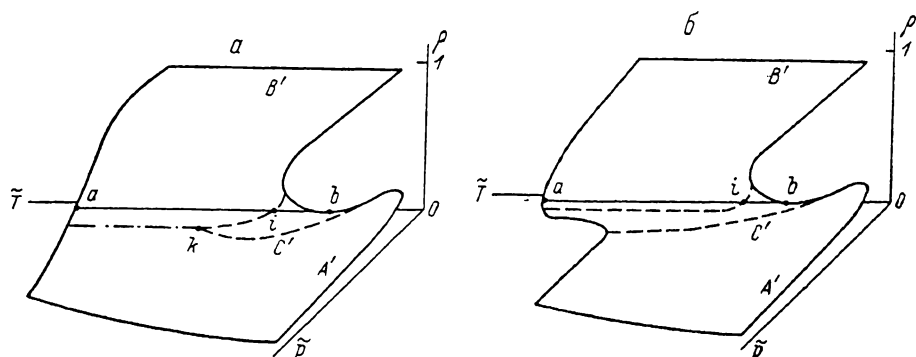


Рис. 1. Схема поверхностей, определяемых уравнением (9).

$a - a' > -2$; $b - a' < -2$. Поверхности состоят из трех листов A' , B' и C' , «сшитых» вдоль спинодалей. k — критическая точка, i — точка инверсии, a — линия инверсии. Штриховая линия — спинодаль, штрихпунктирная — квазиспинодаль.

из трех листов A' , B' и C' , каждый из которых задан некоторой однозначной функцией $\rho = \rho(\bar{p}, \bar{T})$. Вектор нормали к поверхности в любой ее точке равен

$$\mathbf{n} = \left(\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho \partial \bar{p}}, \quad \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho \partial \bar{T}}, \quad \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho^2} \right). \quad (11)$$

При $a' > -2$ листы A' и B' сшиты вдоль прямой, образованной пересечением поверхности с плоскостью $\rho = 1/2$; назовем эту прямую квазиспинодалью. Швы между листами C' и A' , C' и B' (назовем их спинодалями) — это кривые, на которых вектор \mathbf{n} параллелен плоскости $\bar{p} - \bar{T}$. Из (11) следует, что на спинодалях нарушается условие устойчивости (10): $\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2 = 0$. Легко показать, что решения уравнения (9), лежащие на листе C' , соответствуют абсолютно неустойчивым состояниям системы ($\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2 < 0$, вектор \mathbf{n} направлен вниз), которые фактически не реализуются. Наоборот, решения, лежащие на листах A' (нижнем) и B' (верхнем) описывают равновесные (стабильные или метастабильные) состояния, отвечающие локальным минимумам термодинамического потенциала. Однозначные функции $\rho_A(\bar{p}, \bar{T})$ и $\rho_B(\bar{p}, \bar{T})$, задающие листы A' и B' , соответствуют двум фазам A' и B' , возникающим на основе «чистых» фаз A и B .

Линии потери устойчивости. Условие потери устойчивости

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho^2} = -2\alpha + \bar{T}[1/\rho(1-\rho) + 2a'] = 0 \quad (12)$$

совместно с (9) задает спинодали в пространстве $\bar{p}-\bar{T}-\rho$. Их проекции на плоскости $\bar{T}-\rho$, $\bar{p}-\rho$ и $\bar{p}-\bar{T}$ показаны на рис. 2.

Возможны 2 типа спинодалей. При $\alpha' > -2$ существует одна спинопаль в виде гладкой кривой с концами в точках

$$\left. \begin{aligned} (\bar{p} = -\kappa, \bar{T} = 0, \rho = 0), \\ (\bar{p} = \kappa, \bar{T} = 0, \rho = 1) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

и с вершиной в точке K , которую назовем критической

$$\bar{p}_K = \alpha\kappa/(\alpha' + 2), \quad \bar{T}_K = \kappa/(\alpha' + 2), \quad \rho_K = 1/2. \quad (14)$$

При $\alpha' < -2$ критическая точка отсутствует и спинодали представляют собой две кривые с концами в точках (13), асимптотически ($\bar{T} \rightarrow \infty$) переходящие

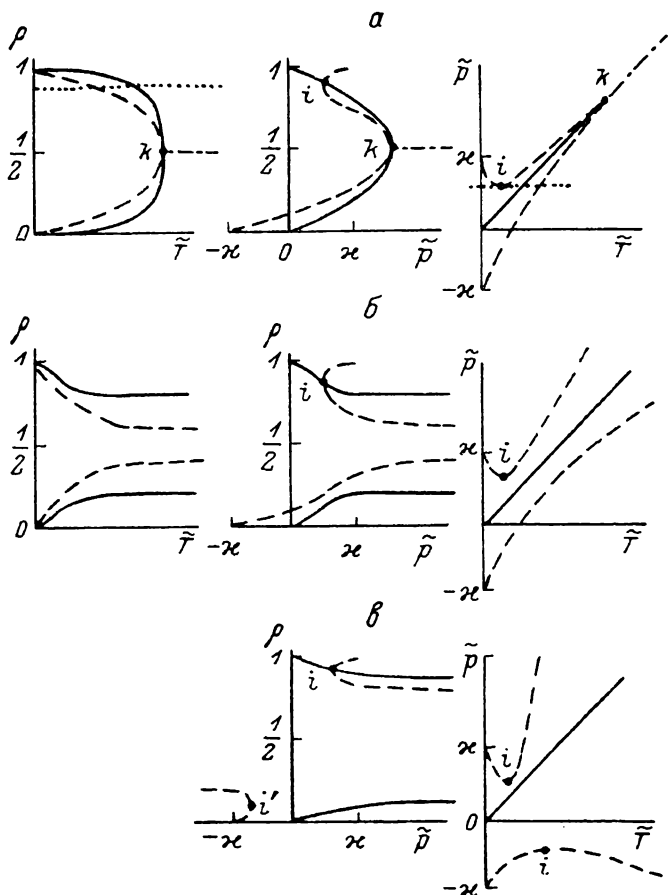


Рис. 2. Схема линий равновесия и потери устойчивости фаз.

$\alpha - \alpha' > -2$; $\text{б} - \alpha'_* < \alpha' < -2$; $\text{в} - \alpha' < \alpha'_*$. k — критическая точка; i, i' — точки инверсии. Сплошные — линии равновесия, штриховые — спинодали, штрихпунктирная — квазиспинопаль, пунктирная — линия инверсии.

дящие в прямые. Обе асимптотические прямые параллельны плоскости $\bar{p}-\bar{T}$ и пересекают ось ρ в точках

$$\rho = 1/2 \pm (1/4 + 1/2\alpha')^{1/2}. \quad (15)$$

Проекция этих прямых на плоскость $\bar{p}-\bar{T}$ симметричны относительно прямой $\bar{p} = \alpha\bar{T}$ и определяются уравнением (9) после подстановки в него (15).

Итак, фазы A' и B' в отличие от «чистых» фаз A и B имеют ограниченные области существования и, достигнув спинодали, становятся абсолютно неустойчивыми. Это в конечном счете и обуславливает предпереходные явления.

Л и н и и и т о ч к и и н в е р с и и. Представляет интерес факт существования на поверхности $\bar{p}-\bar{T}-\rho$ (рис. 1) линий и точек инверсии. Линию, вдоль которой нормаль (11) параллельна плоскости $\bar{p}-\rho$, назовем линией инверсии. Эта линия определяется совместно уравнениями (9) и

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho \partial \bar{T}} = \ln \frac{\rho_i}{1-\rho_i} - \alpha - \alpha' (1-2\rho_i) = 0. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (9), получаем давление инверсии

$$\bar{p}_i = \alpha (2\rho_i - 1), \quad (17)$$

где ρ_i — любой из корней (16). Таким образом, линия инверсии — это прямая, параллельная оси \bar{T} . Пересечение линии инверсии со спино-

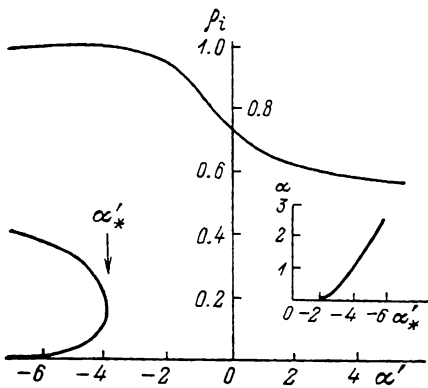


Рис. 3. Зависимость плотности ГФФ в точке инверсии от α' при $\alpha=1$.

Если $\alpha' > \alpha'_* \approx 3.9$, то точка инверсии единственна; если $\alpha' < \alpha'_*$ — две точки инверсии. На вставке — зависимость α'_* от α .

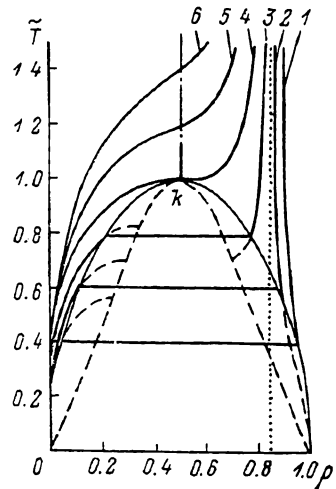


Рис. 4. Изобары в координатах температура — плотность ГФФ.

1 — $p=0.4$, 2 — 0.6, 3 — 0.8, 4 — 1.0, 5 — 1.2, 6 — 1.4; κ — критическая точка; $\alpha=1$; $\alpha'=-1$. Сплошные линии — равновесные состояния, штриховые — метастабильные состояния и спинодаль, тонкая линия — линия равновесия фаз, штрихпунктирная — квазиспинодаль, штриховая — линия инверсии.

далью — точка инверсии. (В плоскости $\bar{p}-\bar{T}$ пересечение выглядит, как касание). Из (12) для температуры в точке инверсии \bar{T}_i имеем

$$\bar{T}_i = \frac{2\alpha\rho_i(1-\rho_i)}{1+2\alpha'\rho_i(1-\rho_i)}. \quad (18)$$

Количество линий (точек) инверсии зависит от числа корней уравнения (16). Это число в свою очередь зависит от параметров α и α' (рис. 3). Для фиксированного α существует такое α'_* , что при $\alpha' > \alpha'_*$ (16) имеет единственный корень $\rho_i > 1/2$, в то время как при $\alpha' < \alpha'_*$ появляется второй корень $\rho'_i < 1/2$ (третий корень $\rho''_i < \rho'_i < \rho_i$, лежащий на листе C' , не рассматривается). Легко показать, что всегда $\alpha'_* < -2$, так что вторая точка инверсии может появляться, только когда критическая точка отсутствует.

В условиях $\alpha' > \alpha'_*$, когда точка инверсии единственна, в изобарических условиях $\bar{p} < \bar{p}_i$ возможна закалка высокотемпературной фазы B' вплоть до $T=0$ без потери устойчивости. При $\bar{p} > \bar{p}_i$ эта возможность исчезает — изобара обязательно пересечет спинодаль. Перегрев фазы A' при любых давлениях также ограничен спинодалью. Если же $\alpha' < \alpha'_*$ (две точки инверсии), то в интервале давлений $\bar{p}'_i < \bar{p} < \bar{p}_i$ возможны закалка и перегрев фаз на любые температуры без потери устойчивости.

Л и н и я р а в н о в е с и я ф а з. Фазы A' и B' находятся в термоди-

намиическое равновесие между собой при таких \bar{p} и \bar{T} , когда φ как функция ρ имеет 2 минимума одинаковой глубины. Поскольку (8) состоит из двух слагаемых, из которых одно симметрично относительно $\rho=1/2$, а другое линейно по ρ , то в условиях равновесия линейная часть должна обращаться в нуль. Отсюда получаем

$$\bar{p} = a\bar{T}, \quad (19)$$

что совпадает с условием равновесия «чистых» фаз (4). Таким образом, учет ГФФ в рамках данной модели не приводит к смещению линии равновесия.

Подстановка (19) в (9) дает уравнение линии равновесия в координатах $\bar{p}-\bar{T}-\rho$ и ее проекций на плоскости $\bar{T}-\rho$ и $\bar{p}-\rho$. Как и в случае спинодалей, линия равновесия представляет собой либо непрерывную кривую с вершиной в критической точке ($\alpha' > -2$), либо пару кривых, асимптотически ($\bar{T} \rightarrow \infty$) переходящих в прямые ($\alpha' < -2$). Последние параллельны плоскости $\bar{p}-\bar{T}$ и между собой и пересекают ось ρ в точках, удовлетворяющих уравнению

$$\ln \frac{\rho}{1-\rho} = \alpha' (1-2\rho). \quad (20)$$

Критическая точка K лежит на пересечении линии равновесия со спинодалью. Легко показать, при что $\rho = \rho_k$ выполняются термодинамические соотношения

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \rho} = 0, \quad \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 \bar{\varphi}}{\partial \rho^3} = 0, \\ \frac{\partial^4 \bar{\varphi}}{\partial \rho^4} > 0,$$

оправдывающие название точки K .

Выше критической точки ($\bar{p} > \bar{p}_k$, $\bar{T} > \bar{T}_k$) осуществляется непрерывный переход между фазами A' и B' . Единственная особенность в этой (закритической) области состоит в появлении минимума коэффициента устойчивости $\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2$ при $\rho = \rho_k$ без обращения его в нуль

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \rho} = 0, \quad \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial \rho^2} > 0, \quad \frac{\partial^3 \bar{\varphi}}{\partial \rho^3} = 0, \quad \frac{\partial^4 \bar{\varphi}}{\partial \rho^4} > 0.$$

В пространстве $\bar{p}-\bar{T}-\rho$ минимумы лежат на квазиспинодали (рис. 1, 2). Термодинамический потенциал (8) имеет единственный минимум, непрерывно смещающийся от $\rho=0$ до $\rho=1$. Указанные закономерности — ФП1 при $\bar{p} < \bar{p}_k$ и закритические явления при $\bar{p} > \bar{p}_k$ — иллюстрирует рис. 4.

Критическая точка и закритические явления хорошо известны для переходов пар—жидкость. В рамках обсуждаемой модели приходим к выводу о возможности этих явлений в твердом состоянии. На такую возможность уже указывалось рядом авторов [12-15] на основании экспериментальных данных и теоретических (хотя и несколько иных) соображений.

Ю б ъ е м н ы й и т е п л о в о й э ф ф е к т ы. В силу принятых приближений скачки объема и энтальпии системы (на атом) равны

$$[v] = [\rho] \Delta v, \quad [h] = [\rho] \Delta h = [\rho] \beta \Delta u. \quad (21)$$

Следовательно, с учетом ГФФ объемный и тепловой эффекты превращения не одинаковы на всей линии равновесия фаз. Так, $[v]$ с увеличением давления уменьшается и в критической точке, если она существует, обращается в нуль. В отсутствие критической точки ($\alpha' < -2$) $[v]$ после некоторого уменьшения стремится к $[v]_\infty = \Delta v [\rho]_\infty = \text{const}$. Последняя величина определяется разностью двух корней уравнения (20) и зависит от α' .

3. Предпереходные явления

Ограничимся анализом предпереходного поведения вторых производных термодинамического потенциала. Характеризуя абсолютную устойчивость фаз, они должны испытывать особенности (аномалии) в точках потери устойчивости и их окрестности. Эти аномалии могут частично

проявляться и на линии равновесия фаз, которая заключена между спинодалями (рис. 1), особенно если последние достаточно близки (для ФП1, близких к ФП2). В этом смысле наблюдаемые в равновесных условиях предпереходные явления связаны не с самой точкой равновесия, а с существованием по обе или по одну сторону от нее точек потери устойчивости. Подчеркнем, однако, что в нашей трактовке устойчивость теряют не «чистые» фазы A и B , а система в целом по отношению к вариации плотности ГФФ. На самом деле не исключено, что и «чистые» фазы теряют устойчивость при некоторых T_A и T_B , но мы предполагаем, что последние

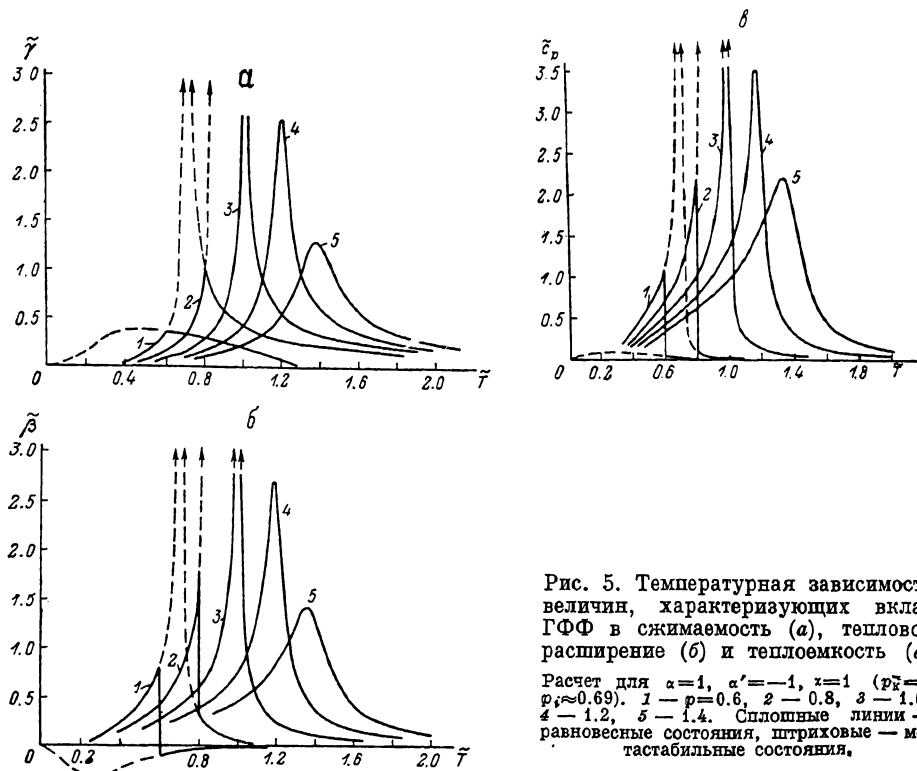


Рис. 5. Температурная зависимость величин, характеризующих вклад ГФФ в сжимаемость (а), тепловое расширение (б) и теплоемкость (в). Расчет для $\alpha=1$, $\alpha'=-1$, $\chi=1$ ($p_{\bar{T}}=1$, $p_i \approx 0.69$). 1 — $p=0.6$, 2 — 0.8, 3 — 1.0, 4 — 1.2, 5 — 1.4. Сплошные линии — равновесные состояния, штриховые — метастабильные состояния.

далеки от T_0 и рассматриваем ситуацию внутри интервала $T_B^* < T < T_A^*$. Вне этого интервала существование ГФФ невозможно.

Для изотермической сжимаемости имеем

$$\gamma = -\frac{1}{v_A} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \gamma_A - \frac{(\Delta v)^2}{v_A \Delta u} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \bar{p}_i} \right)_T, \quad (22)$$

где второе слагаемое характеризует вклад в сжимаемость со стороны ГФФ. Происхождение этого вклада связано с тем, что при сжатии системы наряду с обычной упругой деформацией происходит уменьшение ($\Delta v > 0$) или рост ($\Delta v < 0$) концентрации флуктуационных зародышей, что и приводит к дополнительной деформации.

На рис. 5 показана температурная зависимость величины — $(\partial \rho / \partial \bar{p})_T$, рассчитанная на основании соотношения

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \bar{p}} \right)_T = -\frac{\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho \partial \bar{p}}{\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2} = -\frac{1}{\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2}$$

и формулы (10). Видны: возможность неограниченной закалки фазы B' при $\bar{p} < \bar{p}_i$; абсолютное «размягчение» перегретой и переохлажденной фаз вблизи спинодалей ($\bar{p} > \bar{p}_i$) вследствие лавинообразного разминирования (соответственно, уничтожения) ГФФ; появление пика сжимаемости в точке равновесия фаз и другие особенности предпереходных явлений. В закры-

тической области при пересечении квазисинодаль также наблюдается существенное «размягчение» системы, свидетельствующее о локальном снижении (без потери) ее устойчивости.

Коэффициент теплового расширения

$$\beta = \frac{1}{v_A} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \beta_A + k \frac{\Delta v}{n v_A \Delta u} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tilde{T}} \right)_p, \quad (23)$$

где второе слагаемое, как и в (22), связано с наличием ГФФ. Учитывая

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \tilde{T}} \right)_p = - \frac{\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho \partial \tilde{T}}{\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2} \quad (24)$$

и используя соотношения (9) и (10), нетрудно рассчитать температурную зависимость $\partial \rho / \partial \tilde{T}$ (рис. 5, б). По сравнению с предыдущим случаем видны две особенности: наличие скачка β в точке равновесия, приводящее к λ -образному поведению, и отрицательность второго слагаемого в (23) при $\bar{p} < \bar{p}_*$. Вторая особенность, очевидная также из рис. 4, экспериментально наблюдалась в церию [13] и в некоторых молекулярных кристаллах.

Наконец, для теплоемкости при $p = \text{const}$, учитывая (9) и (24), имеем

$$c_p = (\partial h / \partial T)_p = (c_p)_A + k n^{-1} [\bar{p} + \chi (1 - 2\rho) \times \\ \times (\partial \rho / \partial \tilde{T})_p] = (c_p)_A + k \tilde{T} n^{-1} \frac{[\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho \partial \tilde{T}]^2}{\partial^2 \bar{\varphi} / \partial \rho^2}. \quad (25)$$

Второе слагаемое характеризует теплоту образования (растворения) новых зародышей при нагревании системы, т. е. ту часть теплоты фазового перехода, которая выделяется (поглощается) до и после точки фазового превращения. Оставшаяся часть теплоты $[h]$ выделяется (поглощается) скачком в точке превращения.

При $\bar{p} < \bar{p}_*$ кривые теплоемкости (рис. 5, в) имеют λ -форму, типичную для атомного упорядочения, ряда структурных переходов, ферромагнитного и антиферромагнитного превращений. Обращают на себя внимание аномально высокая теплоемкость метастабильных фаз и возможность сильного скачка c_p для высокотемпературных превращений.

Таким образом, предложенная модель, несмотря на явную упрощенность, качественно правильно описывает наблюдаемое предпереходное поведение термодинамических свойств. Это указывает на возможность объяснения предпереходных явлений с позиций теории ГФФ. Анализ предпереходных аномалий, сопровождающих ГЦК—ГПУ превращение в кобальте [1], показывает, что удовлетворительное количественное согласие с экспериментом достигается в рамках модели при $n = 3 \cdot 10^2$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Эти значения представляются вполне разумными. Более подробные численные оценки будут даны в другой работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Клиггер Л. М., Разумовский И. М. В кн.: Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов. М.: ВЗМИ, 1978, с. 52—60.
- [2] Тяпкин Ю. Д., Лясоцкий И. В. Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка, 1981, т. 15, с. 47—110.
- [3] Кондратьев В. В., Пушкин В. Г. ФММ, 1985, т. 60, № 4, с. 629—650.
- [4] Криволаз М. А. Металлофизика, 1984, т. 6, № 3, с. 1—36.
- [5] Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1939, т. 9, № 8, с. 952—962.
- [6] Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
- [7] Cook H. E. Phys. Rev., 1977, vol. 15B, N 3, p. 1477—1488.
- [8] Cook H. E. J. Appl. Cryst., 1975, vol. 8, N 2, p. 132—140.
- [9] Cook H. E. Acta Met., 1975, vol. 23, N 9, p. 1027—1039.
- [10] Cook H. E. Acta Met., 1975, vol. 23, N 9, p. 1041—1054.

- [11] *Strüssler S., Kittel C.* Phys. Rev., 1965, vol. 139A, N 3, p. 758—760.
[12] *Аптекарь И. Л., Полятовский Е. Г.* ФММ, 1968, т. 25, № 5, с. 777—786.
[13] *Аптекарь И. Л., Полятовский Е. Г.* ФММ, 1968, т. 25, № 6, с. 1049—1057.
[14] *Семенченко В. К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 93 с.
[15] *Архипов Р. Г.* ЖЭТФ, 1965, т. 49, № 5, с. 1601—1604.

Поступило в Редакцию
31 июля 1987 г.
В окончательной редакции
17 ноября 1987 г.
