

07,11

## Механизм плавления при быстром нагреве

© Л.А. Булавин, Ю.Ф. Забашта, Л.Ю. Вэргун<sup>†</sup>

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Украина, Киев,

<sup>†</sup> E-mail: verlen73@ukr.net

Поступила в Редакцию 28 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 28 февраля 2019 г.

Принята к публикации 5 марта 2019 г.

Рассматривается поведение идеального кристалла при быстром нагреве, когда время оседлой жизни частиц существенно превышает характерное время изменения температуры. В качестве расчетной модели выбран обладающий простой кубической решеткой кристалл, в котором взаимодействие между частицами описывается потенциалом Леннарда–Джонса. Принимается, что разупорядочение кристалла при нагреве является результатом образования вакансий. Показано, что при быстром нагреве вакансии образуются только в случае, если температура превышает некоторую критическую температуру  $T_c$ . Получено уравнение состояния, описывающее поведение кристалла с вакансиями при быстром нагреве. Установлено существование температуры, при которой кристаллическая решетка теряет механическую устойчивость. Эта температура отождествляется с температурой плавления, происходящего при быстром нагреве.

**Ключевые слова:** кристаллическая решетка, плавление, вакансионные кластеры, фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47842.393

### 1. Введение

По определению (см. напр., [1] и др.), при заданном давлении  $P = P_M$  температура плавления  $T = T_M$  твердого тела (твердой фазы некоторого вещества) — это температура, при которой находятся в равновесии твердая и жидкая фазы этого вещества, разделенные плоской поверхностью.

Различают два вида плавления.

Первый вид реализуется в случае, когда температура и давление одинаковы для всех участков твердого тела. В этих условиях плавление начинается с поверхности, как только температура достигает  $T_M$ , причем процесс плавления захватывает все твердое тело. Если же на поверхности твердого тела поддерживается температура, исключающая возможность плавления, а внутри находятся источник или источники тепла, то реализуется второй вид плавления, протекающего внутри твердого тела. Этот вид плавления изучается в классической теории фазовых превращений (см. напр., [1–3] и др.), где разработан следующий механизм плавления.

Флуктуационным путем в твердой фазе возникают зародыши жидкой фазы различного размера  $R$ . Появление зародыша приводит к изменению термодинамического потенциала на величину  $\Delta\Phi$ . Зависимость  $\Delta\Phi(R)$  обладает максимумом при некотором критическом значении  $R = R_c$ . Соответственно такие критические зародыши способны произвольно расти. Увеличение количества жидкой фазы происходит за счет присоединения к растущему зародышу частиц окружающей его твердой фазы.

Вследствие этих процессов в системе устанавливается равновесие, при котором вся система оказывается состоящей из единой — жидкой фазы. Обозначим время установления указанного равновесия через  $\tau_N$ .

Обозначим через  $v_Q$  скорость быстрого нагрева системы. Характерное время изменения температуры  $\tau_Q$  определим равенством

$$\tau_Q = (T_M - T_B)/v_Q, \quad (1)$$

где  $T_B$  — температура, с которой начинается быстрый нагрев.

В теории [1–3] предполагается, что упомянутые процессы установления равновесия протекают при постоянной температуре. Это предположение можно записать в виде

$$\dot{T}_N \ll \tau_Q. \quad (2)$$

Как известно [1], поступательное движение частиц кристалла характеризуется временем оседлой жизни  $\tau$ , которое определяется формулой

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta u}{k_B T}\right) \ll \tau_N, \quad (3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\tau_0$  — период тепловых колебаний частицы,  $\Delta u$  — активационный барьер, преодолеваемый частицей при каждом элементарном перемещении.

Обозначим через  $\tau_T$  время установления равновесия между колебательными степенями свободы. Очевидным является неравенство

$$\tau_T \ll \tau. \quad (4)$$

В отличие от теории [1–3], где предполагается выполнение условия (2), в данной статье рассматривается плавление при температурном режиме, удовлетворяющем условию

$$\tau_T \ll \tau_Q \ll \tau. \quad (5)$$

Этим условием определяется используемый в данной статье термин „быстрый нагрев“.

Актуальность изучения плавления при быстром нагреве состоит в том, что такая ситуация может возникнуть в ядерной энергетике, угрожая авариями.

## 2. Особенности образования вакансий при быстром нагреве

Выбирая тип статистического ансамбля для системы, находящейся в условиях быстрого нагрева, будем считать заданными энтропию и объем (см., напр. [4] и др.). Соответственно характеристической термодинамической функцией оказывается энергия  $E$ , которая в равновесии определяется выражением

$$E_e = E'_e(S, V). \quad (6)$$

Обозначим через  $V_0$  объем системы в недеформированном состоянии, при котором в системе отсутствуют напряжения. Будем считать, что это состояние соответствует температуре  $T = 0$ . Введем также обозначение для деформации

$$\theta = \frac{V - V_0}{V_0}. \quad (7)$$

Перепишем выражение (6) в виде

$$E_e = E''_e(S, \theta). \quad (8)$$

Рост температуры приводит к возникновению беспорядка в кристалле. В данной статье для описания беспорядка используется вакансионная модель (см., напр., [1] и др.). Соответственно в качестве дополнительного параметра, характеризующего состояние неполного равновесия, выберем количество вакансий  $n$ , записывая для энергии этого состояния выражение

$$E_n = E''_n(S, \theta, n). \quad (9)$$

Поскольку в силу условия (4) колебательная подсистема находится в состоянии равновесия, а  $S$  — это энтропия состояния неполного равновесия, то последнюю можно связать только с поступательным движением: это — конфигурационная энтропия. Однако поступательное движение исключено неравенством (5), а это означает, что  $S = 0$  и выражение (9) приобретает вид

$$E_n = E_n(\theta, n). \quad (10)$$

Условие равновесия в этом случае

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial n} \right|_{\theta=\text{const}} = 0. \quad (11)$$

Определенная из равенства (11) функция  $n_e(\theta)$  должна удовлетворять условию

$$E_e(\theta) = E_n(\theta, n_e(\theta)). \quad (12)$$

При решении поставленной в данной статье задачи использована в видоизмененной форме расчетная модель,

применявшаяся нами ранее в работах [5,6] для других целей. Модель представляет собой простую кубическую решетку. Энергия взаимодействия между частицами  $u$  имеет вид

$$u = \varepsilon \left\{ \frac{q}{n-q} (\lambda)^{-m} - \frac{m}{m-q} (\lambda)^{-q} \right\}, \quad (13)$$

где  $\varepsilon$  — энергия разрыва межчастичной связи,  $\lambda$  — степень деформации связи, определяемая формулой

$$\lambda = a/a_0, \quad (14)$$

где  $a_0$  — размер ячейки в недеформированном состоянии, когда одновременно  $\theta = 0$  и  $n = 0$ , во всех остальных случаях (деформированное состояние) этот размер обозначается через  $a$ .

В соответствии с введенными обозначениями имеем

$$V_0 = Na_0^3, \quad (15)$$

где  $N$  — число частиц.

Наличие  $n$  вакансий в системе означает, что система содержит  $(N + n)$  узлов. Соответственно для объема системы получаем

$$V = (N + n)a^3. \quad (16)$$

Сопоставляя равенства (7,14,15), записываем

$$\lambda = \left( \frac{1+c}{1+\theta} \right)^{1/3}. \quad (17)$$

Обозначим посредством  $A$  и  $B$  заполненную и пустую ячейки соответственно, через  $N_{AA}$ ,  $N_{AB}$ ,  $N_{BB}$  — число контактов между соответствующими ячейками. Величина  $N_{AA}$  — это число межчастичных связей, уцелевших после появления в системе  $n$  вакансий, что позволяет для энергии системы  $E_n$  записать формулу

$$E_n = uN_{AA}. \quad (18)$$

Общее количество контактов между ячейками определяется очевидной формулой

$$3(N + n) = N_{AA} + N_{BB} + N_{AB}. \quad (19)$$

Учтем то обстоятельство, что вакансии могут объединяться в кластеры. Принимая во внимание тип решетки, припишем кластерам форму куба. Обозначим через  $x$  число кластеров, через  $y^3$  — количество ячеек в кластере, в связи с чем для количества вакансий записываем выражение

$$n = xy^3. \quad (20)$$

Обозначая через  $N'_{BB}$  и  $N'_{AB}$  — количество соответствующих контактов между ячейками в кластере, получаем

$$N_{BB} + N_{AB} = x(N'_{BB} + N'_{AB}). \quad (21)$$

Для кластера принятой нами кубической формы имеем

$$\begin{aligned} N'_{AB} &= 6y^2, \\ N'_{BB} &= 3y^2(y - 1). \end{aligned} \quad (22)$$

В случае, когда  $y = 1$ , т.е. когда кластер превращается в единичную вакансию, имеем очевидное значение  $N_{AB} = 6$ ,  $N_{BB} = 0$ .

Подставляя равенства (20-22) в формулу (19), получаем

$$N_{AA} = 3N \left(1 - \frac{c}{y}\right), \quad (23)$$

где  $c = n/N$  — концентрация вакансий.

После подстановки равенств (13) и (23) в формулу (18), приходим к выражению

$$\begin{aligned} E_n &= 3N\varepsilon \left[ \frac{q}{m-q} \left(\frac{1+c}{1+\theta}\right)^{m/3} - \frac{m}{m-q} \left(\frac{1+c}{1+\theta}\right)^{q/3} \right] \\ &\times \left(1 - \frac{c}{y}\right). \end{aligned} \quad (24)$$

Учитывая очевидное неравенство  $c/y \ll 1$ , приближенно запишем

$$\left(1 - \frac{c}{y}\right) = (1+c)^{-1/y}, \quad (25)$$

после чего выражение (24) принимает вид

$$\begin{aligned} E_n &= 3N\varepsilon \left[ \frac{q}{m-q} (1+\theta)^{-m/3} (1+c)^{m/3-1/y} \right. \\ &\left. - \frac{m}{m-q} (1+\theta)^{-q/3} (1+c)^{q/3-1/y} \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Дифференцируя это выражение в соответствии с формулой (11), получаем уравнение

$$\left(\frac{1+c}{1+\theta}\right)^{\frac{m-q}{3}} = \frac{m}{q} \left(\frac{\frac{q}{3} - \frac{1}{y}}{\frac{m}{3} - \frac{1}{y}}\right). \quad (27)$$

Его решение имеет вид

$$c_e = \begin{cases} 0, & \theta \leq \theta_c \\ \frac{\theta - \theta_c}{1 + \theta_c}, & \theta > \theta_c, \end{cases} \quad (28)$$

где принято обозначение

$$\theta_c = \left\{ \frac{1 - \frac{3}{my}}{1 - \frac{3}{qy}} \right\}^{\frac{3}{m-q}} - 1. \quad (29)$$

В рамках рассмотренного статистического ансамбля температура входит в формулу посредством соотношения

$$\theta(T) = \int_0^T \alpha(T') dT', \quad (30)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения.

Для деформации  $\theta_c$  имеем формулу

$$\theta_c = \int_0^{T_c} \alpha(T') dT'. \quad (31)$$

Равенства (30-31) позволяют переписать выражение (28) в виде

$$c_e = \begin{cases} 0, & T \leq T_c \\ \frac{\theta - \theta_c}{1 + \theta_c}, & T > T_c. \end{cases} \quad (32)$$

В классической теории вакансий (см., напр., [1], [7] и др.), для  $c_e$  получена другая формула

$$c_e = \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right), \quad (33)$$

где  $W$  — энергия образования вакансии,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Между обеими формулами существует принципиальное различие: если из выражения (32) следует, что образование вакансий при быстром нагреве носит пороговый характер: они появляются в кристалле только тогда, когда температура превысит некоторую критическую температуру  $T_c$ , то согласно формуле (33), они обязаны возникать при любой температуре.

Причина этого различия коренится в различных температурных режимах, действию которых подвергается система в обоих случаях: при выводе формулы (33) предполагалось (снова, как и в теории фазовых переходов), что образование вакансий происходит при постоянной температуре, из чего следовало условие  $S > 0$ . При быстром же нагреве  $S = 0$ , что приводит к формуле (32).

Чтобы различать оба упомянутых случая, нам представляется логичным применять по отношению к ним соответственно термины „неклассические“ и „классические“ вакансии.

Произведем количественную оценку критической деформации  $\theta_c$ . Будем считать, что  $u$  — потенциал Леннарда–Джонса, принимая соответственно  $m = 12$ ,  $q = 6$ . Тогда для  $y = 1$  согласно формуле (29) имеем  $\theta = 0.22$ . Однако уже для  $y = 2$  получаем  $\theta_c = 0.03$ , а для кластеров, характеризующихся значениями  $y = 3$  и т.д., величина  $\theta_c$  оказывается меньшей, чем 0.03.

Согласно формулам (30-31) деформация  $\theta$  в системе возникает вследствие теплового расширения. Согласно справочным данным для твердых тел с температурой плавления порядка  $10^3$  К коэффициент теплового расширения имеет порядок  $10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. Соответственно деформация, создаваемая тепловым расширением при температуре  $T < T_M$ , по порядку величины равна нескольким сотым. Из этого следует, что образования единичных вакансий не происходит: при быстром нагреве образуются вакансионные кластеры — преимущественно малые, содержащие несколько вакансий (четыре — для кластеров кубической решетки).

### 3. Уравнение состояния и плавление при быстром нагреве

Деформация создает в кристалле отрицательное давление

$$P = - \left. \frac{\partial E_n}{\partial \theta} \right|_{c=\text{const}}. \quad (34)$$

Деформация  $\theta$  мала, что позволяет считать  $E_n$  квадратичной функцией от  $\theta$  и, соответственно, записать формулу

$$P = -K\theta, \quad (35)$$

где  $K$  — объемный модуль, определяемый равенством

$$K = \left. \frac{\partial^2 E_n}{\partial \theta^2} \right|_{c=\text{const}}. \quad (36)$$

В работе [7] был вычислен объемный модуль  $K$  для изотропного континуума, содержащего поры

$$K = K_0 \left[ 1 - \frac{3(1-\mu)}{2(1-2\mu)} c \right], \quad (37)$$

где  $K_0$  — объемный модуль континуума в отсутствие пор,  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $c$  — концентрация пор.

Как уже упоминалось, при быстром нагреве возникают кластеры вакансий. Это обстоятельство позволяет отождествить концентрацию пор с концентрацией вакансий, после чего подстановка равенства (37) в формулу (35) приводит к уравнению состояния

$$P = -K_0\theta \left[ 1 - B(\theta - \theta_c)\eta(\theta_c) \right], \quad (38)$$

где  $\eta(\theta_c)$  — функция Хевисайда, определяемая формулой

$$\eta(\theta_c) = \begin{cases} 0, & \theta < \theta_c \\ 1, & \theta > \theta_c \end{cases}, \quad (39)$$

а посредством  $B$  обозначено выражение

$$B = \frac{3}{2} \frac{(1-\mu)}{(1-2\mu)} \frac{1}{1+\theta_c}. \quad (40)$$

Как видно из формулы (38), при  $\theta = \theta_c$  зависимость  $P(\theta)$  испытывает излом.

В точке излома  $\theta_c$  вторая производная (36) характеристической термодинамической функции обладает особенностью. Следовательно при деформации  $\theta_c$  в кристалле происходит фазовый переход второго рода. Исходной фазой является идеальный кристалл, вновь образовавшейся — кристалл, содержащий вакансии.

Из формулы (38) также следует, что при  $\theta = \theta_F = \frac{1}{2B}$  выполняется равенство  $\frac{dP}{d\theta} = 0$ . Это равенство означает, что при  $\theta > \theta_F$  решетка теряет устойчивость. Что происходит с кристаллом после превышения деформации  $\theta_F$ ?

Согласно справочным данным для твердых тел с точностью до сотых можно принять, что  $\mu \approx 0.4$ . Тогда получаем оценку  $B \approx 4.5$ . При этом для  $\theta_F$  имеем

оценку  $\theta_F \approx 0.1$ . Для такой деформации существенно снижается активационный барьер  $\Delta u$ , вследствие чего частицы снова могут совершать поступательное движение, что приводит к разрушению неустойчивой кристаллической решетки. Способствует последнему и наличие вакансионных кластеров в решетке. Теперь кластеры получают возможность менять свою форму, соединяться друг с другом, в результате чего система оказывается пронизанной трещинами. В работе [1] жидкость представляется как совокупность разделенных трещинами плотных областей, не обладающих решеткой. Именно такой оказывается структура исследуемой в данной статье системы после того, как решетка теряет устойчивость. На этом основании можно утверждать, что при  $\theta > \theta_F$  исследуемая система становится жидкостью.

Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения является значение  $\theta_F$ , приблизительно равное относительному уменьшению плотности при плавлении. Из неустойчивости состояния кристалла, соответствующего  $\theta = \theta_F$ , следует, что даже крайне малой разности  $\theta - \theta_F$  достаточно, чтобы система приобрела структуру жидкости. Это означает, что плавление происходит практически при постоянном объеме  $V = V_F$  и что в качестве температуры плавления при быстром нагреве выступает температура  $T_F$ , определяемая из соотношения

$$\theta(T_F) = \theta_F. \quad (41)$$

При этом, поскольку превращение „твердая фаза–жидкость“ представляет собой последовательность абсолютно неустойчивых состояний, оно носит взрывоподобный характер, протекая практически мгновенно.

### 4. Заключение

Проведенное в данной статье исследование, по мнению авторов позволяет утверждать, что традиционный механизм, который принято использовать для описания плавления и который связан с образованием критических зародышей и их последующим ростом, при быстром нагреве теряет свою силу. Причина заключается в том, что при быстром изменении температуры не возбуждается поступательное движение частиц, формирующее зародыши и обеспечивающее их рост.

В этих условиях вступает в действие другой механизм, согласно которому с кристаллом происходят следующие изменения. В интервале от начальной температуры  $T_B$  до температуры  $T_c$  кристалл испытывает упругую деформацию.

Температура  $T_c$  — температура фазового перехода второго рода. В температурном интервале от  $T_c$  до  $T_F$  образуется новая фаза — кристалл, содержащий вакансионные кластеры. При  $T > T_F$  кристаллическая решетка теряет механическую устойчивость.

Разупорядочение структуры, которое является следствием потери устойчивости, уменьшая активационные

барьеры для элементарных перемещений частиц, возобновляет поступательное движение. Благодаря последнему практически при постоянных температуре  $T_F$  и объеме происходит разрушение неустойчивой решетки и формирование жидкостной структуры. Этот процесс представляет собой последовательность абсолютно неустойчивых состояний и поэтому носит взрывоподобный характер, протекая практически мгновенно. Температура  $T_F$ , при которой кристалл теряет механическую устойчивость выступает в качестве температуры плавления кристалла при быстром нагреве.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках программы исследований по теме № 17БФ051-01, запланированных в НИЛ „Физика жидкостей, полимеров и фазовых переходов в них“ физического факультета Киевского национального университета им. Тараса Шевченко.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [2] Amit Samanta, Mark E. Tuckerman, Tang-Qing Yu, Weinan E. Science **346**, 6210, 729 (2014).
- [3] J.M. Dealy, K.F. Wissbrun. Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing. Theory and Applications. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1999). 600 p.
- [4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [5] Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта. ФТТ **50**, 12, 2174 (2008).
- [6] Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта. ФТТ **52**, 4, 662 (2010).
- [7] М.А. Криовогаз, А.С. Черевко. Об упругом модуле твердой фазы. ФММ **8**, 2, 161 (1959).

Редактор Т.Н. Василевская