

12. Левашкевич В. Г. Нелинейные эффекты при фильтрации жидкости в пористой среде. — Минск: Наука и техника, 1987.

г. Новосибирск

Поступила 12/VII 1990 г.,
в окончательном варианте — 22/III 1991 г.

УДК 593.3—548.51

В. А. Мисюра

К ВОПРОСУ О РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЕ КРИСТАЛЛА

Принцип Гиббса — Кюри [1, 2] утверждает, что внешняя равновесная форма кристалла доставляет минимум его поверхностной энергии при заданном объеме. При этом неявно предполагается, что основной механизм переноса массы при формировании равновесной огранки кристалла — диффузия вещества и вакансий внутри кристалла; тем самым исключается более распространенный механизм переноса массы, связанный с обменом вещества между кристаллом и внешней средой. Именно последний механизм является определяющим почти во всех современных технологиях выращивания кристаллов из растворов и расплавов. По этой причине представляется естественным взглянуть на проблему равновесной огранки с несколько иных позиций, изучив задачу о термодинамическом равновесии кристалла со своим расплавом или насыщенным раствором.

Ниже рассмотрена краевая задача, описывающая термодинамическое равновесие анизотропного упругого тела, помещенного в свой расплав. Показано, что она не всегда имеет решение. Существование решения такой задачи связано с геометрией раздела фаз, а для кристалла, помещенного в свой расплав, — с его внешней формой. Последнее обстоятельство наводит на мысль, что если в термодинамической системе анизотропное упругое тело — расплав можно пренебречь поверхностной энергией раздела фаз, то равновесную форму кристалла можно определить как такую, при которой решение соответствующей задачи о термодинамическом равновесии существует. Получены некоторые необходимые условия существования решения изучаемой задачи, которые можно считать ограничениями на равновесную форму огранки кристалла. Найденный результат показывает, что за равновесную огранку кристалла отвечает не только свободная поверхностная энергия. Есть и другие механизмы, связанные с условиями существования термодинамического равновесия кристалла со своим расплавом, упругими свойствами кристалла и анизотропией этих свойств.

1. Первый принцип Гиббса гласит, что в состоянии термодинамического равновесия изолированной системы ее энтропия S достигает максимума на всех возможных состояниях системы с заданным уровнем энергии, а второй, что в состоянии равновесия изолированной системы ее энергия ϵ достигает минимума на всех возможных состояниях системы с заданным уровнем энтропии. Гиббс рассматривал их как основные исходные утверждения равновесной термодинамики. Общеизвестным это стало лишь в последнее время, когда всю статистическую теорию термодинамического равновесия удалось изложить, исходя из них.

Принципы Гиббса обладают большой общностью. В них варьированию подвергаются, по существу, все параметры, которые могут изменяться в изучаемых процессах. Справедливы они и в том случае, когда рассматривается равновесие двух веществ, на поверхности раздела которых может происходить превращение одного вещества в другое (фазовый переход). При этом варьируется поверхность раздела и массы этих веществ.

Пусть V — область в R^3 , которая разделена на две части (V_1 и V_2) поверхностью Ω . Две фазы некоторого вещества находятся в областях V_1 и V_2 . Твердую фазу будем моделировать упругим телом с плотностью внутренней энергии U_1 , зависящей от дисторсии x_a^i и энтропии s ($x_a^i =$

$= \partial x^i / \partial \xi^a$, x^i — декартовы координаты наблюдателя, ξ^a — сопутствующие лагранжевы координаты, индексы i, j, k, \dots и a, b, c, \dots принимают значения 1, 2, 3, первые соответствуют проекциям на оси x^i , вторые — на оси ξ^a . $x^i = x^i(\xi^a)$ — декартовы координаты частиц вещества в деформированном состоянии). Вторую фазу считаем жидкой. Ее внутренняя энергия U_2 зависит от плотности ρ и энтропии s . Если принять, что рассматриваемая система адиабатически изолирована, то условия термодинамического равновесия являются стационарной точкой функционала энергии

$$(1.1) \quad E = \int_{V_1} \rho U_1 d\tau + \int_{V_2} \rho U_2 d\tau$$

на множестве допустимых функций $x^i(\xi^a)$, $s(\xi^a)$, которые удовлетворяют условию адиабатичности

$$(1.2) \quad S = \int_{V_1} \rho s d\tau + \int_{V_2} \rho s d\tau = \text{const}$$

($d\tau$ — элемент объема).

Уравнения Эйлера вариационной задачи (1.1), (1.2) получены в [3]. Приведем их геометрически линейный вариант. Считаем, что перемещения точек твердой фазы $w^i(\xi^a) = x^i(\xi^a) - \overset{\circ}{x}^i(\xi^a)$ малы ($\overset{\circ}{x}^i(\xi^a)$ — декартовы координаты точек упругого тела в недеформируемом состоянии). Малыми считаемся и их градиенты. Примем, что упругое тело физически линейно:

$$U_1 = U_1(\varepsilon_{ij}, s) = \frac{1}{2} E_0^{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + E_0^{ijnl} T_0 \varepsilon_{ij} \alpha_{kl} + C_e \exp\left(\frac{s - E_0^{ijkl} \varepsilon_{ij} \alpha_{kl}}{C_e}\right).$$

Здесь α_{kl} — тензор коэффициентов термического расширения; $\varepsilon_{ij} = (w_{i,j} + w_{j,i})/2$ — тензор деформаций; запятая в индексах означает частное дифференцирование по координате; C_e — теплоемкость при постоянных деформациях; E_0^{ijkl} — тензор упругих изотермических модулей; T_0 — температура плавления.

Условия термодинамического равновесия в системе упругое тело — расплав принимают следующий вид: в области V_1 , занятой твердой фазой,

$$(1.3) \quad \sigma_{,j}^{ij} = 0, \sigma^{ij} = \rho \frac{\partial U_1}{\partial \varepsilon_{ij}}, \bar{T} = \frac{\partial U_1}{\partial s}$$

(σ^{ij} — тензор напряжений в упругой твердой фазе, T — температура); в области V_2 , занятой жидкой фазой,

$$(1.4) \quad p_{,i} = 0, p = -\rho^2 \frac{\partial U_2}{\partial \rho}, T = \frac{\partial U_2}{\partial s}$$

(p — давление в расплаве). Кроме того, на Ω должны выполняться условия равенства механических усилий

$$(1.5) \quad \sigma^{ij} n_j - p n^i |_{\Omega} = 0$$

и термодинамических потенциалов

$$(1.6) \quad (\mu_{1j}^i - \mu_{2j}^i) n_i |_{\Omega} = 0$$

(n_i — компоненты вектора нормали к Ω). Термодинамические потенциалы твердой и жидкой фаз имеют вид

$$\mu_{1j}^i = -\sigma^{ik} \varepsilon_{kj} + \overset{\circ}{\rho}_1 (U_1 - Ts) \delta_j^i, \mu_{2j}^i = \overset{\circ}{\rho}_2 \left(\frac{p}{\rho} + U_2 - Ts \right) \delta_j^i,$$

где $\overset{\circ}{\rho}_1, \overset{\circ}{\rho}_2$ — плотности твердой и жидкой фаз в недеформированном состоянии; δ_j^i — символы Кронекера. Как показано в [3], среди трех усло-

вий (1.6) независимо лишь одно. Его можно выделить, сворачивая (1.6), например, с вектором нормали n_i . Тогда соотношения (1.6) с учетом (1.7) представим как

$$-\sigma^{ih}\varepsilon_{hjn_i}n^j + \overset{\circ}{\rho}_1(U_1 - Ts_1)|_{\Omega} = \overset{\circ}{\rho}_2\left(\frac{p}{\rho} + U_2 - Ts_2\right)\Big|_{\Omega}.$$

2. Покажем, что задача (1.3)—(1.6) не всегда имеет решение. Для этой цели будем считать, что твердая фаза однородна, но анизотропна. Примем, что $V_1 \subset V_2$. Это соответствует ситуации, когда упругое анизотропное тело находится в своем расплаве. Считаем также, что расплав гидростатически сжат:

$$(2.1) \quad p|_{\partial V_2} = p_0.$$

В общем случае температура T является множителем Лагранжа в вариационной задаче (1.1), (1.2) для ограничения (1.2) и, следовательно, T есть действительное число. Это означает, что при термодинамическом равновесии в системе твердое тело — расплав температура постоянна ($T = \text{const}$). Первое уравнение (1.4) и краевое условие (2.1) приводят к тому, что если решение исходной задачи существует, то давление в расплаве $p = p_0$. Из того, что в области V_2 температура и давление постоянны, следует однородность по пространству в области V_2 и энтропии $s = s_2 = \text{const}$. Полученное отражает общеизвестный факт, что жидкая теплопроводная среда может находиться в термомеханическом равновесии лишь при постоянных по объему определяющих параметрах.

Нетрудно проверить, что шаровой тензор $\sigma^{ij} = -p_0\delta^{ij}$ и $s = s_1 = \text{const}$ удовлетворяют уравнениям (1.3) в области V_1 , занятой твердой фазой, и краевому условию (1.5). Отметим, что ввиду линейности упругой задачи в области V_1 полученное решение единственно. Отсюда вытекает единственность построенного решения для области V_2 .

Для того чтобы построенные решения уравнений (1.3) и (1.4) в областях V_1 и V_2 дали решение исходной задачи о термодинамическом равновесии в системе упругое тело — расплав, необходимо удовлетворить соотношению (1.6). Проанализируем его. Очевидно, что правая часть его — величина, постоянная на Ω . Левую представим в виде

$$(2.2) \quad -\sigma^{ih}\varepsilon_{hjn_i}n^j + \overset{\circ}{\rho}_1(U_1 - Ts_1) = E_k^{ijk}n_in_jp_0^2 + \overset{\circ}{\rho}_1(U_1 - Ts_1),$$

где E^{ijkl} — тензор упругих адиабатических податливостей материала. Тогда необходимое условие выполнения условия (1.6) на Ω — это постоянство правой части (2.2) на Ω . Второе слагаемое (2.2) этому требованию удовлетворяет, что следует из построенного для твердой фазы решения уравнений (1.3). Первое же слагаемое (2.2) не является независимым от пространственных координат. Связано это с тем, что компоненты вектора нормали зависят от x^i . В частности, если Ω — сфера, то первое слагаемое (2.2) в разных точках на сфере принимает разные в общем случае значения и, следовательно, зависит от пространственных координат. Тем самым можно утверждать, что задача о термодинамическом равновесии анизотропного шара в своем расплаве, который гидростатически сжат, не имеет решения.

Таким образом, необходимым условием существования решения задачи о термодинамическом равновесии упругого анизотропного тела со своим гидростатически сжатым расплавом является условие

$$(2.3) \quad E_k^{ijk}n_in_j|_{\Omega} = \text{const},$$

его можно рассматривать как ограничение на форму границы раздела фаз, при которой решение задачи о термодинамическом равновесии существует.

Замечания. 1. Если быть последовательным, то при изучении равновесной огранки кристалла в термодинамическую систему упругое тело —

расплав необходимо ввести еще один элемент — границу раздела фаз, приписав ей некоторую свободную поверхностную энергию. Это эквивалентно тому, что в функционалы полной энергии и энтропии нужно добавить соответствующие поверхностные интегралы. Однако, если плотность свободной поверхностной энергии порядка плотности энергии фаз, добавками для макротел, по-видимому, можно пренебречь, так как поверхностная энергия в данном случае будет порядка $\delta/L \ll 1$ по сравнению с энергией фаз (δ — толщина межфазного слоя, L — характерный размер системы).

2. Для изотропных упругих материалов (2.3) удовлетворяется тождественно. Действительно, E^{ijkl} при этом имеет структуру $E^{ijkl} = A\delta^{ij}\delta^{kl} + B\delta^{ik}\delta^{jl}$, где A и B — постоянные материала. Отсюда

$$E_{ijk}^h n^i n^j = (3A + B)n_i n^i = 3A + B = \text{const.}$$

3. В общем случае решениями уравнения (2.3) являются плоскости и поверхности второго порядка. Это обстоятельство находит подтверждение в экспериментах [4], где равновесная огранка представляет собой ряд плоских поверхностей, которые не пересекаются вдоль прямых, а соединены закругленными участками. Теорема Вульфа игнорирует этот факт изначально, не допуская никаких других форм огранки, кроме плоских. Тем не менее Ландау, основываясь на теореме Вульфа, объяснил существование таких «закругленных» участков [5]. Для этого ему потребовалось детально изучить некоторые топологические свойства функции свободной энергии кристаллографической плоскости в зависимости от ее ориентации.

4. Аналогичную (2.3) структуру имеет необходимое условие существования решения задачи о термодинамическом равновесии системы, состоящей из двух однородных твердых фаз одного материала:

$$(E'_{ijk} - E''_{ijk}) n^i n^j |_{\Omega} = \text{const}$$

(E'_{ijk} и E''_{ijk} — тензоры упругих адиабатических податливостей соответствующих фаз). Из него также следует, что границей раздела могут быть плоскость или поверхность второго порядка.

5. Полученный результат представляет и практический интерес. Известно [6], что эвтектические направленно закристаллизованные сплавы с феноменологической точки зрения — анизотропные упругие материалы. Для получения в них регулярной столбчатой или пластинчатой структуры очень важно уметь управлять формой раздела фаз при направленной кристаллизации. Для очень медленных, почти равновесных процессов направленной кристаллизации повышение давления в системе приведет к тому, что граница раздела фаз будет стремиться к плоской поверхности или к поверхности второго порядка. Практика показывает, что именно плоская граница дает наиболее регулярную структуру эвтектического сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1983.
2. Люпис Х. Химическая термодинамика материалов. — М.: Металлургия, 1989.
3. Бердичевский В. Л. Вариационные принципы механики сплошной среды. — М.: Наука, 1983.
4. Гегузин Я. Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1984.
5. Ландау Л. О. Сборник, посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. — М.: Изд-во АН СССР, 1950.
6. Курц В., Зам П. Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. — М.: Металлургия, 1980.

г. Санкт-Петербург

Поступила 22/X 1990 г.,
в окончательном варианте — 22/IV 1991 г.