

УДК 536.46

## ОБОБЩЕНИЯ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА В СВЯЗНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

А. Г. Князева

Томский государственный университет, 634050 Томск

Предложен ряд модификаций уравнения Клапейрона — Клаузиуса для деформируемых сред, в том числе для твердофазных превращений, зависящих от изменения дополнительных параметров. Предложена модель среды с тензорными концентрациями компонентов, для которой также справедливо единственное уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Введен тензорный аналог теплоты перехода, получено выражение для интегральной теплоты перехода, связанной с энергиями химических связей в кристаллической решетке. Аналитически показана принципиальная возможность определения собственной теплоты перехода в эксперименте, по крайней мере для медленных процессов.

Как правило, при построении математических моделей фазовых переходов [1–3] связность теплофизических и механических процессов, а также собственно фазового превращения не учитывается. Однако в некоторых ситуациях, когда требуется оценить роль различных энергетических эффектов или зависимость температуры фазового перехода от параметров среды, связность различных процессов может быть принципиальной. В настоящей работе проанализированы условия фазового равновесия и возможность определения параметров, входящих в модель [4] и характеризующих среду и фазовый переход первого рода. В рассмотренных частных ситуациях внешняя нагрузка отсутствует, а напряжения и деформации есть следствие фазового превращения.

### 1. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Выпишем ряд общих соотношений, которые будут использоваться в дальнейшем.

Основное уравнение термодинамики (уравнение Гиббса) для локального объема в рамках модели [4] имеет вид

$$du = T ds + \rho^{-1} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^{n+2} g_k dN_k + \chi \rho^{-1} d\eta, \quad (1.1)$$

где  $u$  — удельная внутренняя энергия;  $s$  — энтропия;  $T$  — температура;  $\rho$  — плотность среды;  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  — компоненты тензоров напряжений и деформаций;  $g_k$  [Дж/кг] — химические потенциалы компонентов (или их удельные парциальные энергии Гиббса) (при  $k = 1, 2, \dots, n$ ), вакансий (при  $k = n + 1$ ) и дислокаций (при  $k = n + 2$ );  $N_k$  — соответствующие им массовые концентрации;  $\chi$  [Дж/м<sup>3</sup>] — энергетический потенциал макроразрывов (или структурный потенциал);  $\eta = v_p/v$ ;  $v_p$  [м<sup>3</sup>/г] — удельный объем макроразрывов (трещин, пор);  $v = \rho^{-1}$  — удельный объем среды. Для малых деформаций справедливо приближение постоянной плотности  $\rho \approx \text{const}$ , и термодинамические потенциалы удобно определять для единицы объема. В общем случае требуется вводить

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (грант № 95-0-4.3-39).

потенциалы для единицы массы, так как для единицы объема потенциалы могут и не существовать [5]. В переменных  $T$ ,  $\varepsilon_{ij}$  уравнение (1.1) принимает вид

$$df = -s dT + \rho^{-1} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^{n+2} g_k dN_k + \chi \rho^{-1} d\eta, \quad (1.2)$$

так как  $f = u - Ts$ . Аналогично в переменных  $T$  и  $\sigma_{ij}$  имеем

$$dg = -s dT - \rho^{-1} \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} + \sum_{k=1}^{n+2} g_k dN_k + \chi \rho^{-1} d\eta, \quad (1.3)$$

где  $g = u - Ts - \rho^{-1} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}$  — удельный потенциал Гиббса.

Естественно, что если известен хотя бы один потенциал, например  $f$ , то все остальные могут быть найдены через него. Так, для термоупругого изотропного тела локальную функцию свободной энергии единицы массы можно представить в виде [6]

$$f = f_0 - \left( 3K \alpha_T (T - T_0) I_1 + \mu I_2 + \frac{\lambda}{2} I_1^2 \right) \rho^{-1}, \quad (1.4)$$

где  $f_0$  — часть свободной энергии, не зависящая от деформаций,  $f_0 = f_0(t, N_k, \eta)$ ;  $I_1 = \varepsilon_{kk}$ ,  $I_2 = \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}$  (по повторяющимся индексам проводится суммирование);  $K = \lambda + (2/3)\mu$  — изотермический модуль всестороннего сжатия;  $\lambda$ ,  $\mu$  — коэффициенты Ламе. При наличии в системе концентрационных и структурных напряжений и деформаций обобщением (1.4) будет функция свободной энергии

$$f = f_0 - \left( Kw I_1 + \mu I_2 + \frac{\lambda}{2} I_1^2 \right) \rho^{-1}, \quad (1.5)$$

где

$$w = 3 \left[ \alpha_T (T - T_0) + \sum_{k=1}^{n+2} \alpha_k (N_k - N_{k0}) + \alpha_s (\eta - \eta_0) \right]; \quad (1.6)$$

$\alpha_T$  — коэффициент линейного теплового расширения;  $\alpha_k$  — коэффициенты концентрационного расширения по каждому компоненту (аналогичные понятия введены в [4] для вакансий и дислокаций);  $\alpha_s$  — коэффициент структурного расширения.

С помощью (1.2) и (1.4) найдем

$$\sigma_{ij} = \rho \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, N_k} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda \varepsilon_{kk} - Kw], \quad (1.7)$$

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

Используя известные соотношения между коэффициентами Ламе и модулем упругости  $E$ , коэффициентом Пуассона  $\nu$  и модулем  $K$ , соотношения (1.7) перепишем в виде

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1 + \nu) \sigma_{ij} - \nu \sigma_{kk} \delta_{ij}] - \frac{1}{3} w \delta_{ij}.$$

В этом случае удельный потенциал Гиббса имеет вид

$$g = f_0 + \frac{1}{2E\rho} [\nu \sigma_{kk}^2 - (1 + \nu) \sigma_{ij} \sigma_{ij}] - \frac{w}{3\rho} \sigma_{kk} - \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \frac{w^2}{2\rho}. \quad (1.8)$$

Равенства (1.4) и (1.8) позволяют записать два эквивалентных соотношения для энтропии, получаемых как частные производные потенциалов  $f$  и  $g$  по температуре. В частном случае, если механические свойства явно не зависят от температуры, имеем простые соотношения

$$s = - \left( \frac{\partial f_0}{\partial T} \right)_{\varepsilon_{ij}=0} + 3K \rho^{-1} \alpha_T I_1 = s(\varepsilon_{ij}, T, N_k, \eta),$$

$$s = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_{\sigma_{ij}=0} + \rho^{-1}\alpha_T\sigma_{mm} + \frac{E\alpha_T}{1-2\nu}\rho^{-1}w = s(\sigma_{ij}, T, N_k, \eta).$$

Аналогично найдем два эквивалентных определения химических потенциалов компонентов. В расчете на один моль имеем

$$g_k = g_{k0} - 3K\rho^{-1}\alpha_k m_k I_1 = g_k(T, \varepsilon_{ij}), \quad g_k = g_{k0} - \rho^{-1}\alpha_k m_k \sigma_{mm} - \frac{\alpha_k m_k E}{1-2\nu} \frac{w}{\rho} = g_k(T, \sigma_{ij}).$$

В простейшем случае можно принять  $g_{k0} = g_{k,st} + RT \ln(N_k)$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $g_{k,st}$  — химический потенциал компонента  $k$  для стандартного состояния;  $m_k$  — его молярная масса. Очевидно, что  $E/(1-2\nu) = 3K$ .

Условие фазового равновесия фаз 1 и 2 одного и того же вещества непосредственно следует из уравнения Гиббса, аналогичного (1.1) и записанного для каждой из фаз отдельно:  $du_k = T_k ds_k + \rho_k^{-1}\sigma_{ij}^{(k)} d\varepsilon_{ij}^k + \chi_k \rho_k^{-1} d\eta_k + g_k dN_k$ ,  $k = 1, 2$ , и условия общего термодинамического равновесия изолированной системы, не совершающей работы [7],  $ds = d(s_1 + s_2) = 0$ , которые для деформируемой среды приводят к равенствам  $g_1 = g_2$ ,  $T_1 = T_2$ ,  $\chi_1 \rho_1^{-1} = \chi_2 \rho_2^{-1}$ ,

$$\sigma_{ij}^{(1)} \rho_1^{-1} d\varepsilon_{ij}^{(1)} = \sigma_{ij}^{(2)} \rho_2^{-1} d\varepsilon_{ij}^{(2)}, \tag{1.9}$$

где  $\rho_1, \rho_2$  — парциальные плотности фаз;  $\varepsilon_{ij}^{(1)}, \varepsilon_{ij}^{(2)}$  — компоненты тензоров собственной деформации превращения. Необходимым требованием здесь является аддитивность величины  $\chi\rho^{-1}$ . К обычному условию фазового равновесия для системы с дополнительным параметром  $\eta$

$$g_1(T, p, \eta) = g_2(T, p, \eta), \tag{1.10}$$

где  $T, p$  — температура и давление, одинаковые в обеих фазах, приходим лишь в случае всестороннего равномерного сжатия. В общем случае из равенства (1.9) следует, что не все изменения компонент тензоров деформаций независимы. Число независимых компонент тензоров собственных деформаций превращения определяется типом фазового перехода, характером и структурой границы раздела фаз, что достаточно подробно исследовано в [2]. В качестве дополнительного параметра, если это необходимо, может выступать удельная поверхность раздела фаз, тогда  $\chi\rho^{-1}$  есть поверхностная энергия.

Вообще говоря, для деформируемой системы, не совершающей никакой работы ( $d\sigma_{ij} = dT = 0$ ), и условия  $d\eta = 0$  условие термодинамического равновесия следует из уравнения Гиббса (1.3) и имеет вид

$$g_1(T, \sigma_{ij}, \eta) = g_2(T, \sigma_{ij}, \eta). \tag{1.11}$$

Если для такой системы справедливо  $d\chi = 0$  (дополнительный параметр  $\eta$  может меняться), то условием термодинамического равновесия является  $dg_s = 0$  или  $g_1(T, \sigma_{ij}, \chi) = g_2(T, \sigma_{ij}, \chi)$ , где  $g_s = u - Ts - \rho^{-1}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij} - \rho^{-1}\chi\eta$  — «структурный» потенциал Гиббса.

## 2. РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА ДЛЯ ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЫ

**2.1. Простейшее обобщение.** Пусть фазовый переход в твердом веществе связан лишь с изменением температуры и концентраций (массовых долей) фаз. Другие параметры среды, такие как концентрации вакансий, плотность распределения дислокаций, объем трещин, не меняются. При этом фазовый переход из фазы 1 в фазу 2 сопровождается появлением температурных и концентрационных напряжений и деформаций, величина которых определяется коэффициентами  $\alpha_T, \alpha_1, \alpha_2$  через функцию (1.6). Так как речь идет о фазах  $N_1$  и  $N_2$  одного и того же вещества, то  $m_1 = m_2 = m$ .

По определению при фазовом переходе первого рода претерпевают скачок первые производные энергии Гиббса фаз  $g = g_1 N_1 + g_2 N_2$  по температуре и давлению, т. е. энтропия и объем.

В общем случае переходов первого рода связь между температурой  $T_{ph}$  фазового перехода и давлением  $p$  устанавливает уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dT_{ph}}{dp} = \frac{\Delta v_{ph}}{\Delta s_{ph}} = \frac{\Delta v_{ph} T_{ph}}{Q_{ph}}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta v_{ph}$ ,  $\Delta s_{ph}$  — разности парциальных молярных объемов и молярных энтропий фаз, а  $Q_{ph}$  — скрытая теплота фазового перехода. Уравнение (2.1) легко получается из условия равновесия фаз (1.10) для  $\eta = 0$  при температуре и давлении фазового перехода с помощью разложения в ряд Тейлора химических потенциалов фаз по малым отклонениям  $T$  и  $p$  от их равновесных значений. В случае деформируемой среды для построения уравнения, аналогичного (2.1), используем условие равновесия (1.11), где подразумевается, что скалярные химические потенциалы в изотропной среде зависят от компонент тензоров напряжений только через их инварианты.

Из (1.11) следуют выражения для компонент тензора собственной деформации превращения

$$\varepsilon_{ij}^{(k)} = (\partial g_k / \partial \sigma_{ij})_T = -m \alpha_k \rho^{-1} \delta_{ij} \quad (2.2)$$

и парциальной молярной энтропии  $k$ -й фазы

$$s_k = -(\partial g_k / \partial T)_{\sigma_{ij}} = s_{k0} + 9m \alpha_k \rho^{-1} \alpha_T K, \quad (2.3)$$

где  $s_{k0} = -(\partial g_{k0} / \partial T)_{\sigma_{ij}} = 0$ ,  $k = 1, 2$ .

Пусть произошло отклонение температуры от равновесного значения на  $dT$ . Так как при этом фазы остались в равновесии, то изменение температуры вызвало изменение компонент тензора напряжений на  $d\sigma_{ij}$ . Для малых отклонений температуры и напряжений от равновесных значений имеем  $g_k(T + dT, \sigma_{ij} + d\sigma_{ij}) \approx g_k(T, \sigma_{ij}) + (\partial g_k / \partial \sigma_{ij})_T d\sigma_{ij} + (\partial g_k / \partial T)_{\sigma_{ij}} dT$ .

В силу равенства химических потенциалов (1.11) и выражений для производных энергий Гиббса фаз (2.2), (2.3) найдем

$$(s_1 - s_2) dT = 3m \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\rho} dp, \quad T = T_{ph}, \quad p = p_{ph}, \quad (2.4)$$

где  $p = -(1/3)\sigma_{mm}$ .

Теплоту фазового перехода из фазы 2 в фазу 1 определим из равенства  $Q_{ph} = T_{ph}(s_1 - s_2)$ . Тогда с учетом (2.3) имеем

$$Q_{ph} = Q_{ph0} + \Delta Q_{ph}, \quad (2.5)$$

где  $Q_{ph0} = T_{ph}(s_{10} - s_{20})$  — скрытая теплота фазового перехода без учета связности тепловых и механических процессов или собственная теплота фазового перехода, а  $\Delta Q_{ph}$  — ее изменение под действием внутренних механических сил:

$$\Delta Q_{ph} = (\alpha_1 - \alpha_2) 9m \alpha_T K \rho^{-1} T_{ph}. \quad (2.6)$$

В экспериментальных исследованиях определяют величину  $Q_{ph}$ , которая может складываться из разных составляющих, в том числе работы внутренних сил, и быть различной в разных условиях проведения эксперимента.

В результате модифицированное уравнение Клапейрона — Клаузиуса (2.1) для изотропной среды с малыми упругими деформациями примет вид

$$dT_{ph}/dp = 3(m/\rho)(\alpha_1 - \alpha_2)(T_{ph}/Q_{ph}). \quad (2.7)$$

Отметим, что если химический потенциал  $g_k$ , как и все термодинамические функции, скаляр, то он зависит от инвариантов тензоров напряжений, и мы всегда будем приходиться к единственному уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Уравнения (2.7) и (2.5) объясняют появление теплоты фазового перехода  $Q_{ph} \neq 0$  в тех случаях, когда собственная теплота фазового перехода равна нулю:  $Q_{ph0} = 0$ , что не следует из несвязных моделей механики.

В соответствии с (2.1) из (2.7) имеем, что если объем первой фазы больше, чем второй, то рост давления приводит к росту температуры фазового перехода с  $Q_{ph} > 0$ . При  $\alpha_2 < \alpha_1$  возникает обратный эффект, т. е. при понижении давления температура фазового перехода уменьшается. Из уравнений (2.1) и (2.7) следует, что разность коэффициентов концентрационного расширения фаз в случае фазового перехода первого рода пропорциональна разности молярных объемов фаз:

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \rho \Delta v_{ph} / (3m). \quad (2.8)$$

Однако, если фазовый переход в твердом теле происходит без изменения объема:  $\Delta v_{ph} \approx 0$  (например, при некоторых фазовых переходах мартенситного типа), что эквивалентно условию  $\alpha_1 \approx \alpha_2$ , то из уравнения (2.7) нельзя получить зависимость температуры перехода от напряжений и требуется привлекать иные модели или учитывать зависимость свойств от температуры и концентраций фаз.

О неизменности объема можно говорить лишь условно, и малые изменения объема (порядка 1–2 %) должны учитываться при построении модели. Предположим далее, что в обеих фазах произошло изменение температуры на величину  $dT$ , а приращения напряжений в этих фазах различны. В этом случае простые выкладки с учетом (1.11), (2.3), (2.4) приведут к равенству

$$(s_1 - s_2) dT = 3m\rho^{-1}(\alpha_1 dp_1 - \alpha_2 dp_2), \quad (2.9)$$

где  $p_1 = -(1/3)\sigma_{mm}^{(1)}$ ,  $p_2 = -(1/3)\sigma_{mm}^{(2)}$  — изменения давлений в фазах.

Если такой фазовый переход осуществляется при постоянной температуре ( $dT = 0$ ), то из (2.9) найдем

$$\alpha_1/\alpha_2 = (\partial p_2/\partial p_1)_T, \quad (2.10)$$

т. е. в этих условиях отношение изменений давлений в фазах обратно пропорционально отношению коэффициентов концентрационного расширения. Это уравнение является аналогом уравнения Пойнтинга [7].

Заметим, что уравнения (2.7), (2.8), (2.10) можно использовать при экспериментальном определении коэффициентов концентрационного расширения фаз, если фазовый переход осуществляется в различных условиях.

**2.2. Влияние дополнительных параметров на фазовый переход первого рода.** Пусть теперь переход фазы 2 в фазу 1 сопровождается появлением повреждений какого-либо типа. В этом случае функция (1.6), от которой зависят термодинамические потенциалы  $f$ ,  $g$  и химические потенциалы фаз, будет включать также параметр  $\alpha_s$ .

Если условие  $d\eta = 0$  не выполнено, то условие термодинамического равновесия для рассматриваемой двухфазной системы с учетом равенства  $N_1 + N_2 = \text{const}$  имеет вид  $g_1(T, \sigma_{ij}, \eta) = g_2(T, \sigma_{ij}, \eta) + \chi\rho^{-1}(\partial\eta/\partial y)$ , где  $y = N_2/(N_{10} + N_{20})$ . Если  $\eta$  явно не зависит от  $y$  или мала величина  $\chi$ , то мы вновь приходим к уравнению равновесия фаз в виде (1.11). Аналогично тому, как это сделано в п. 2.1, представим химические потенциалы фаз в виде рядов по малым отклонениям от исходного состояния.

Частная производная химического потенциала  $k$ -й фазы по дополнительному параметру определяется из соотношения  $\chi_k = (\partial g_k/\partial\eta)_{\sigma_{ij}T} = (\partial g_{k0}/\partial\eta)_{\sigma_{ij}=0} - 9m\rho^{-1}\alpha_k K\alpha_s$ .

В простейшем случае среды, не содержащей повреждений в недеформированном состоянии,  $\partial g_{k0}/\partial \eta = 0$ . Тогда различные варианты уравнения Клапейрона — Клаузиуса для деформируемой среды будут следовать из соотношения

$$-(s_1 - s_2) dT - m\rho^{-1}(\alpha_1 d\sigma_{ij}^{(1)} - \alpha_2 d\sigma_{ij}^{(2)})\delta_{ij} - 9m\rho^{-1}K\alpha_s(\alpha_1 d\eta_1 - \alpha_2 d\eta_2) = 0. \quad (2.11)$$

Из (2.11) следует, что если фазовый переход осуществляется при одинаковых давлениях в фазах и постоянной температуре  $dT = 0$ , то

$$(\alpha_1 - \alpha_2) dp = 3K\alpha_s(\alpha_1 d\eta_1 - \alpha_2 d\eta_2) \quad (2.12)$$

или

$$\alpha_1 (\partial \eta_1 / \partial p)_T - \alpha_2 (\partial \eta_2 / \partial p)_T = (\alpha_1 - \alpha_2) / (3K\alpha_s). \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) устанавливает различную зависимость между изменением давления при фазовом переходе в условиях постоянства температуры и изменением дополнительного параметра  $\eta$  в разных фазах. Если при этом давление в фазах также постоянно ( $dp = 0$ ), то из (2.12) следует еще один аналог уравнения Пойнтинга

$$\alpha_1 / \alpha_2 = (\partial \eta_2 / \partial \eta_1)_{T,p} \equiv v_1 / v_2, \quad (2.14)$$

где, как и выше,  $v_k = 3m\alpha_k\rho^{-1}$  ( $k = 1, 2$ ) — парциальный молярный объем  $k$ -й фазы. В соответствии с (2.14) изменение параметра  $\eta$  в одной из фаз относительно другой обратно пропорционально отношению парциальных молярных объемов этих фаз при постоянстве температуры и давления.

Аналогично (2.13) из (2.14) найдем

$$\alpha_1 (\partial p_1 / \partial \eta)_T - \alpha_2 (\partial p_2 / \partial \eta)_T = 3K\alpha_s(\alpha_1 - \alpha_2)$$

или простое соотношение  $(\partial p / \partial \eta)_T = 3K\alpha_s$  для  $dp_1 = dp_2 = dp$ , откуда следует принципиальная возможность для экспериментального определения коэффициента структурного расширения  $\alpha_s$  по углу наклона кривой  $p(\eta)$  в начале координат. По-видимому, изменение объема повреждений (например, приходящееся на единицу поверхности) или плотность распределения дислокаций не самые сложные для измерения параметры. От этих величин существенно зависят кинетические закономерности фазовых переходов, например в олове [8] и перхлорате аммония [9].

Если фазовый переход осуществляется при постоянном давлении, то уравнение, связывающее изменение параметра  $\eta$  в различных фазах с температурой, имеет вид

$$\alpha_1 (\partial \eta_1 / \partial T)_p - \alpha_2 (\partial \eta_2 / \partial T)_p = -\rho(s_1 - s_2) / (9mK\alpha_s).$$

В частном случае  $d\eta_1 = d\eta_2 = d\eta$  из последнего равенства получим

$$\left( \frac{dT_{ph}}{d\eta} \right)_p = -\frac{9(\alpha_1 - \alpha_2)mK\alpha_s}{\rho(s_1 - s_2)} \equiv -\frac{9(\alpha_1 - \alpha_2)mK\alpha_s}{\rho Q_{ph}} T_{ph}.$$

Иными словами, изменение температуры фазового перехода возможно и при постоянном давлении вследствие изменения какого-либо дополнительного параметра, характеризующего данную среду (например, малой концентрации примеси, плотности распределения дислокаций, удельного объема повреждений и т. д.), что, вообще говоря, и имеет место в различных экспериментальных исследованиях [8–10].

Полагая, что изменения давления и относительного объема повреждений (или произвольного дополнительного параметра  $\eta$ ) происходят одинаково в обеих фазах:  $dp_1 = dp_2 = dp$ ,  $d\eta_1 = d\eta_2 = d\eta$ , из (2.11) найдем

$$\frac{\partial T_{ph}}{\partial p} = \frac{3m(\alpha_1 - \alpha_2)}{\rho Q_{ph}} T_{ph} \left( 1 - 3K\alpha_s \frac{\partial \eta}{\partial p} \right), \quad (2.15)$$



где величина второго слагаемого в скобках определяется кинетикой изменения дополнительного параметра с давлением и, возможно, соответствующими  $\eta$  процессами переноса [8, 10, 11].

**2.3. О возможности определения теплоты фазового перехода.** Рассмотрим медленный фазовый переход, начинающийся с поверхности и распространяющийся по толстой пластине со скоростью, много меньшей скорости звука в твердом теле. Пластину считаем незакрепленной и свободной от внешних сил. Задача о механическом равновесии подобной системы достаточно подробно проанализирована в литературе. Для толстой пластины (толщина которой существенно больше размеров зоны фазового перехода) с большой точностью можно принять  $\epsilon_{mm} = Kw/(\lambda + 2\mu) = (1/3)(1 + \nu)w/(1 - \nu)$ . Следовательно, изменение энтропии при фазовом переходе в рассматриваемом случае есть  $s = -(\partial f_0/\partial T)_{\epsilon_{ij}=0} + 3K\alpha_T\epsilon_{mm} = s_0 + 3K^2\alpha_T w/(\lambda + 2\mu)$ .

В расчете на один моль с учетом условия  $N_1 + N_2 = \text{const}$  имеем

$$(\Delta s)_{ph} = m\rho^{-1} \left( \frac{\partial s}{\partial N_2} \right)_T - \frac{(3K\alpha_T)^2}{\lambda + 2\mu} \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_T} \frac{m}{\rho}.$$

Последнее равенство дает выражение для теплоты перехода в виде

$$Q_{ph} = T_{ph}(\Delta s)_{ph} = -T_{ph} \frac{(3K\alpha_T)^2}{\lambda + 2\mu} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_T} \frac{m}{\rho}. \quad (2.16)$$

Сравнивая (2.16) и (2.5), с учетом (2.6) найдем скрытую теплоту фазового перехода  $Q_{ph0} = -6T_{ph}\alpha_T K(\Delta v)_{ph}(3\lambda + 4\mu)/(\lambda + 2\mu)$ .

Используя (2.16), для медленного фазового перехода из (2.7) найдем  $dT_{ph}/dp = -3\alpha_T(\lambda + 2\mu)/(3K\alpha_T)^2 < 0$ , т. е. температура перехода уменьшается с ростом давления, что согласуется с классическими представлениями о фазовых переходах (см., например, [7, 10]), где не вводятся понятия о тензорах напряжений и коэффициентах концентрационного расширения фаз.

Аналогично из (2.15) следует  $dT_{ph}/dp = -3\alpha_T((\lambda + 2\mu)/(3K\alpha_T)^2)(1 - 3K\alpha_s \partial\eta/\partial p)$ . Знак последнего равенства зависит от того, как меняется  $\eta$  при изменении давления.

### 3. ТЕНЗОРНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕНЗОРНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

При моделировании фазовых переходов первого рода, если они не сопровождаются изменением объема или имеют некоторые черты переходов второго рода, возможны варианты, основанные на использовании различных моделей деформируемых сред. В частности, модель среды, использованная в [4, 8], допускает простое обобщение на анизотропные среды. В настоящей работе для описания фазовых превращений, связанных с переходом одной кристаллической модификации в другую, введем в рассмотрение тензоры концентраций фаз (или компонентов)  $N_{lm}^{(k)}$  и соответствующие тензоры коэффициентов концентрационного расширения  $\alpha_{lm}^{(k)}$ . Структура этих тензоров и число их независимых компонент определяются типом симметрии кристаллических решеток реальных кристаллов и их модификаций аналогично тепловым свойствам кристаллов (например,  $\hat{\alpha}_T$ ) в моделях анизотропных сред. В отличие от известных моделей считаем, что анизотропия свойств веществ непосредственно (явно) связана с типом тензоров  $\hat{N}_k$ , характером и энергетикой химических связей в кристалле в разных направлениях, но макрохарактеристики  $\alpha_T$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  и др. остаются скалярами, зависящими от тензоров концентраций через их инварианты.

Для того чтобы функция  $w$  и все термодинамические потенциалы оставались скалярами, необходимо, чтобы они зависели либо от инвариантов, либо от инвариантных комбинаций новых тензоров. Примем, что функция  $w$  в общем случае имеет вид

$$w = 3 \left[ \alpha_T(T - T_0) + \sum_{k=1}^n \alpha_{lm}^{(k)}(N_{lm}^{(k)} - N_{lm,0}^{(k)}) + \alpha_s(\eta - \eta_0) \right].$$

Следовательно, соответствующие тензоры химических потенциалов, которые характеризуют энергию химических связей в кристаллах или ее изменение при добавлении (удалении) компонента  $k$ , будут зависеть от величин  $\alpha_{lm}^{(k)}$ . Из вида функции свободной энергии для упругого тела (1.5) найдем

$$g_{lm}^{(k)} = \frac{\partial f_0}{\partial N_{lm}^{(k)}} - 3\alpha_{lm}^{(k)} K \varepsilon_{ii} - w \frac{\partial K}{\partial N_{lm}^{(k)}} \varepsilon_{ii} + \varepsilon_{nj} \varepsilon_{nj} \frac{\partial \mu}{\partial N_{lm}^{(k)}} + \frac{1}{2} \varepsilon_{ii}^2 \frac{\partial \lambda}{\partial N_{lm}^{(k)}}.$$

Для простоты допустим, что механические характеристики  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $K$  являются некоторыми средними величинами для кристалла и не зависят явно от концентраций  $k$ -х компонентов. Такое приближение приемлемо для описания кинетики фазового перехода, но требует уточнения для моделирования механического поведения кристаллов. Вообще говоря, величины  $\lambda$  и  $\mu$  также определяются энергией химических связей в кристалле, поэтому для построения более полной модели может потребоваться установление конкретных зависимостей между параметрами  $\alpha_{lm}^{(k)}$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ , ..., что может стать предметом специального исследования. Здесь ограничимся простым приближением для компонент тензоров химических потенциалов  $g_{lm}^{(k)} = g_{lm,0}^{(k)} - 3K\alpha_{lm}^{(k)}\rho^{-1}\varepsilon_{ii}$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ . В расчете на один моль имеем  $g_{lm}^{(k)} = g_{lm,0}^{(k)} - 3K\alpha_{lm}^{(k)}m_k\rho^{-1}\varepsilon_{ii} = g_{lm}^{(k)}(T, \varepsilon_{ij})$ . С учетом связи между первыми инвариантами тензоров напряжений и деформаций найдем

$$g_{lm}^{(k)} = g_{lm,0}^{(k)} - 3K\alpha_{lm}^{(k)}m_k\rho^{-1}[\sigma_{ii} + 3Kw] = g_{lm}^{(k)}(T, \sigma_{ij}). \quad (3.1)$$

Условием термодинамического равновесия между фазами по-прежнему будет  $dg = 0$ . Аналогично предыдущему (см. п. 2) найдем частные производные компонент тензоров химических потенциалов фаз по температуре и компонентам тензора напряжений:

$$s_{lm}^{(k)} = -\left(\frac{\partial g_{lm}^{(k)}}{\partial T}\right)_{\sigma_{ij}} = s_{lm}^{(k)} + 3m\rho^{-1}\alpha_T K \alpha_{lm}^{(k)}, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{lm}^{(k)} = -\left(\frac{\partial g_{lm}^{(k)}}{\partial \sigma_{ij}}\right)_T = -m\rho^{-1}\alpha_{lm}^{(k)}\delta_{ij}. \quad (3.3)$$

По аналогии со скалярными химическими потенциалами имеем

$$g_{lm,0}^{(k)} = g_{lm,st}^{(k)} + RT \ln[N_{lm}^{(k)}], \quad s_{lm,0}^{(k)} = -\left(\frac{\partial g_{lm,0}^{(k)}}{\partial T}\right)_{\sigma_{ij}=0}.$$

Следовательно, в рассматриваемой модели парциальная молярная энтропия  $k$ -й фазы (3.2) является тензорной величиной и определяется видом тензоров концентраций и коэффициентов концентрационного расширения. Собственная деформация превращения в общем случае представляет собой тензор четвертого ранга с компонентами (3.3). При этом из условия термодинамического равновесия фаз следует

$$\frac{dT_{ph}}{dp} = 3m\rho^{-1} \left( \Delta\alpha_{ii} + \sum_{\substack{l,m \\ l \neq m}} \Delta\alpha_{lm} \right) / \left( \Delta s_{ii} + \sum_{\substack{l,m \\ l \neq m}} \Delta s_{lm} \right). \quad (3.4)$$

Тензорный аналог теплоты фазового перехода  $\hat{Q}_{ph} = (\hat{s}_1 - \hat{s}_2)T_{ph}$  логично отождествить с энергиями химических связей в расчете на один моль. Тип тензоров  $\hat{Q}_{ph}$ ,  $\hat{s}_k$  определяется симметрией кристаллических решеток фаз. Теплота фазового перехода, определяемая в эксперименте, есть величина

$$Q_{ph} = \left( \sum_{l,m} \Delta s_{lm} \right) T_{ph} = \left( \sum_{l,m} \Delta s_{lm,0} + 3mK\rho^{-1}\alpha_T \sum_{l,m} \Delta\alpha_{lm} \right) T_{ph}.$$



Таким образом,  $Q_{ph}$  зависит от типа кристаллической решетки и энергий связей атомов в решетке, точнее, от их различия у разных фаз кристалла.

Изменение молярного объема при таком фазовом переходе есть  $3m\rho^{-1}\Delta\alpha_{ii} = (\Delta v)_{ph}$ . Естественно, что если молярный объем при фазовом переходе не меняется, то выражение (3.4) связывает изменение температуры фазового перехода при изменении давления с изменением формы кристалла (типа кристаллической решетки).

Следовательно, если фазовый переход протекает при постоянной температуре, но при разных давлениях в фазах, то

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_T = \frac{\sum_{l,m} \alpha_{lm}^{(2)}}{\sum_{l,m} \alpha_{lm}^{(1)}}$$

Отметим еще раз, что в предложенной модели среды все термодинамические потенциалы являются скалярами, а все параметры среды имеют тот же физический смысл, что и в более простых моделях. При исследовании фазовых переходов сложных соединений, по-видимому, необходимо введение тензоров концентраций и коэффициентов концентрационного расширения, которые характеризуют типы подрешеток, образуемых атомами каждого сорта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ройтбурд А. Л.** Модифицированное уравнение Клапейрона — Клаузиуса для гистерезиса фазовых превращений в твердых телах // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, вып. 1. С. 33–40.
2. **Гринфельд М. А.** Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. М.: Наука, 1990.
3. **Лихачев В. А., Малинин В. Г.** Структурно-аналитическая теория прочности. СПб.: Наука. С-Петербур. отд-ние, 1993.
4. **Князева А. Г.** Связные уравнения тепломассопереноса в химически реагирующей твердой смеси с учетом деформирования и разрушения // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 3. С. 97–108.
5. **Седов Л. И.** Механика сплошной среды: В 2 т. М.: Наука, 1973.
6. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теория упругости. М.: Наука, 1987.
7. **Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.** Техническая термодинамика. М.: Энергоатомиздат, 1983.
8. **Матвиенко А. А., Сидельников А. А., Болдырев В. В.** Размерный эффект при полиморфном превращении олова, обусловленный релаксацией механических напряжений // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 11. С. 3194–3201.
9. **Механизм термического разложения ПХА:** Сб. науч. тр. Черногловка: Изд-во Объед. ин-та хим. физики, 1981.
10. **Свелин Р. А.** Термодинамика твердого состояния. М.: Metallургия, 1968.
11. **Князева А. Г.** Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1996.

Поступила в редакцию 25/XI 1996 г.,  
в окончательном варианте — 8/VI 1998 г.