

УДК 621.378.826.535 8

Условия возбуждения спиноподального распада неустойчивой жидкой фазы в процессе импульсного нагрева металлов

М. М. Мартынюк, Н. Ю. Кравченко

*Кафедра экспериментальной физики
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Россия, 117198*

Получены уравнения спиноподали и квазиспиноподали жидкой фазы; определена область существования неустойчивой жидкой фазы на фазовой диаграмме. Рассмотрен установившийся процесс гомогенной нуклеации зародышей пара в перегретой жидкости в окрестности спиноподали, получена формула для определения характерного времени развития этого процесса. Определена скорость нагрева жидкости, при которой возможен заход за спиноподаль в область неустойчивой фазы. Рассмотрены характерные особенности спиноподального распада неустойчивой жидкометаллической фазы.

Ключевые слова: фазовые переходы, спиноподальный распад, импульсный нагрев, омический нагрев.

1. Введение

Процесс спиноподального распада неустойчивой фазы веществ, в основном, исследовали в металлических сплавах, стёклах, полимерах и в растворах [1]. Неустойчивая жидкая фаза может возникнуть в процессе переохлаждения (стеклования) вязких жидкостей или при пересыщении раствора концентрацией примеси. В этих случаях неустойчивая фаза может существовать сравнительно долгое время, и её распад протекает медленно. В процессе спиноподального распада возникает мелкодисперсная структура без фазовых границ между её зёрнами. Особенностью спиноподального распада некоторых сплавов является восходящая диффузия: атомы примеси перемещаются в направлении их большей концентрации.

Состояния неустойчивой жидкой фазы могут возникать не только при переохлаждении жидкости, но и при её перегреве. Это следует из уравнения состояния для жидкостей и газов. На фазовой p, V -диаграмме область неустойчивой фазы ограничена спиноподалью жидкой фазы и спиноподалью паровой фазы. Заход в эту область возможен при перегреве жидкости или при переохлаждении (пересыщении) пара, поэтому её можно разделить на две области: область неустойчивой жидкости и область неустойчивого пара.

Перегреву жидкости выше точки равновесия жидкости и пара (точка биноподали) препятствует её испарение. Однако при достаточно большой скорости нагрева испаряется лишь небольшая часть жидкости, поэтому её основная масса перегревается до окрестности спиноподали, что подтверждено экспериментами с импульсным нагревом как простых жидкостей [2], так и жидких металлов [3].

При подходе к спиноподали в метастабильной перегретой жидкости развивается интенсивный процесс гомогенной нуклеации зародышей пара (взрывное закипание), что мешает заходу за спиноподаль жидкой фазы в область её неустойчивости. Однако при очень большой скорости импульсного нагрева процесс гомогенной нуклеации не успевает развиться, и после захода за спиноподаль жидкая фаза становится неустойчивой и претерпевает спиноподальный распад.

В данной работе исследованы условия для реализации этого процесса при импульсном нагреве металлов током. В качестве примера параметры этих условий рассчитаны для импульсного нагрева титана.

2. Область неустойчивой жидкой фазы на фазовой диаграмме

Для описания фазовых состояний жидкости и пара нами было предложено [4] трёхпараметрическое уравнение (обобщённое уравнение Ван-дер-Ваальса)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n}, \quad (1)$$

в котором n — параметр термодинамического подобия веществ.

Термодинамическая устойчивость фазы характеризуется коэффициентами её устойчивости: $K_T = (\partial p / \partial V)_T$ и $K_p = (\partial T / \partial S)_p$, где S — энтропия. Граница термодинамической устойчивости фазы (спиноподобная) определяется равенством нулю этих коэффициентов [2, 3]. Из уравнения состояния (1), при $K_T = 0$, следует уравнение спиноподобия:

$$K_T = \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{an}{V^{n+1}} = 0. \quad (2)$$

Согласно (1) и (2), для спиноподобия

$$T = \frac{an(V-b)^2}{RV^{n+1}}, \quad (3)$$

$$p = \frac{a[(n-1)V - nb]}{V^{n+1}}. \quad (4)$$

Квазиспиноподобная — это линия точек перегиба изотерм на p, V - диаграмме, для которых $(\partial K_T / \partial p)_T = 0$. Из (1) и (2) следует, что на квазиспиноподобии

$$T = \frac{an(n+1)(V-b)^3}{2RV^{n+2}}, \quad (5)$$

$$p = \frac{a[n(n+1)(V-b)^2 - 2V^2]}{2V^{n+2}}. \quad (6)$$

Область существования неустойчивой жидкой фазы расположена между её спиноподобной и квазиспиноподобной. Коэффициенты термодинамической устойчивости неустойчивой фазы отрицательны:

$$K_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0, \quad (7)$$

$$K_p = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} < 0. \quad (8)$$

Для построения фазовой диаграммы в области фазового перехода жидкость–пар необходимы параметры критической точки вещества T_c , P_c , V_c и уравнения биноподобия.

Нами разработан метод расчёта параметров уравнения (1) по теплоте испарения и плотности жидкой фазы [5]; для титана $n = 1,338$, $b = 1,028 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $a = 3040 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) \text{ (м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{n-1}$.

Из (1) и (2) следует [6], что для критической точки титана: $T_c = 9040 \text{ К}$, $p_c = 156 \text{ МПа}$, $V_c = 71,1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Биноподобная проходит через нормальную точку кипения T_0 , P_0 и через критическую точку T_c , p_c , поэтому, исходя из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, её можно представить уравнением:

$$p = P_0 \exp \left[A \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (9)$$

где $A = \ln(p_c/P_0) / (1/T_0 - 1/T_c)$.

Для титана: $T_0 = 3575$ К при $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $A = 43780$ К.

Температурную зависимость плотности D_L/D_c и молярного объема V_L/V_c жидкой фазы на бинадали можно выразить уравнением [3]:

$$\frac{D_L}{D_c} = \frac{V_c}{V_L} = (\delta_0 - 1) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/5} + 1, \quad (10)$$

где $\delta_0 = (n + 1) / (n - 1)$.

На рис. 1 показана фазовая диаграмма титана в p, V -координатах. На этой диаграмме: C — критическая точка; между бинадалью bC и спинопалью sC расположена область метастабильной (перегретой) жидкости; область неустойчивой жидкой фазы находится между спинопалью sC и квазиспинопалью qC .

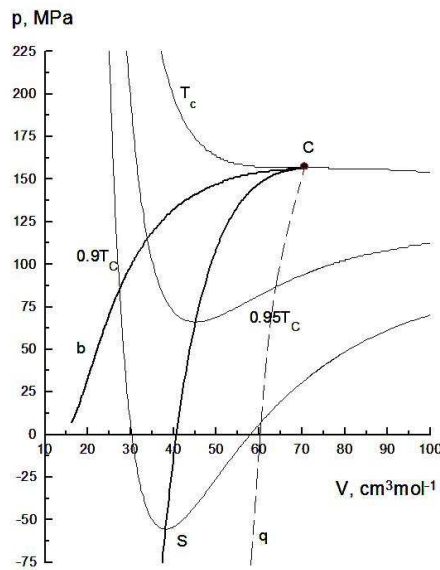


Рис. 1. p, V -диаграмма состояний титана в области фазового перехода жидкость-пар: C — критическая точка; bC — бинадаль; sC — спинопаль; qC — квазиспинопаль. Показаны три изотермы: T_c , $0,95 T_c$, $0,90 T_c$

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма титана в p, T -координатах. Здесь между бинадалью bC и спинопалью sC расположена область метастабильной (перегретой) жидкости; стабильная жидкость существует левее бинадали bC ; область неустойчивой жидкой фазы — правее спинопали sC . При импульсном нагреве жидкости в вакууме (или в атмосферном воздухе) на неё действует реактивное давление p_r разлетающегося пара, которое меньше давления p_b насыщенного пара (давление на бинадали) при данной температуре, поэтому линия импульсного нагрева h , показанная на рис. 1 пунктиром, заходит в область метастабильной жидкости; по данным [7], $p_r = 0,549 p_b$.

Опыты с нагревом металлических проводников мощным импульсом тока (плотность тока $i = (10^6 \div 10^7)$ А/см², скорость нагрева $\varepsilon = (10^8 \div 10^9)$ К/с) показали [3] возможность значительного перегрева жидких металлов выше температуры на бинадали вплоть до окрестности спинопали sC (рис. 2). При подходе к спинопали происходит взрывное закипание (фазовый взрыв) перегретой жидкости, что препятствует заходу за спинопаль.

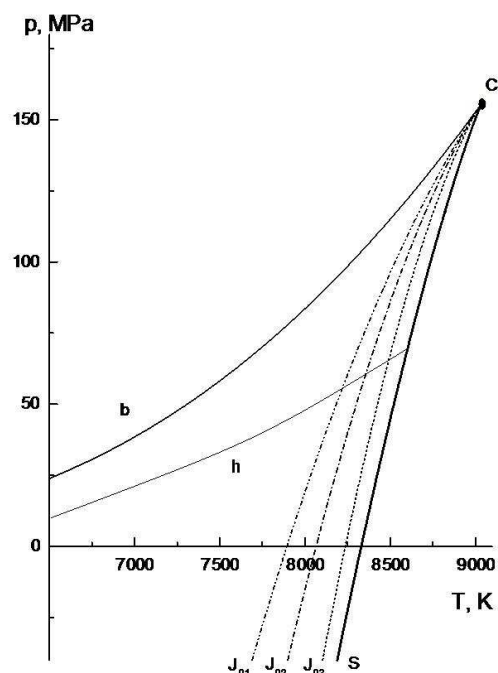


Рис. 2. p, T -диаграмма состояний титана: c — критическая точка; bc — бинодаль; sc — спиноподаль; h — линия импульсного нагрева. Пунктиром показаны три линии для разных частот гомогенной нуклеации зародышей пара в окрестности спиноподали: $J_{01} = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{02} = 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{03} = 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

3. Условия захода за спиноподаль в область неустойчивых состояний жидкой фазы

Взрывное закипание перегретой жидкости при подходе к спиноподали возникает вследствие интенсивного процесса гомогенной нуклеации зародышей пара под действием флуктуаций плотности. Изменение свободной энергии при гомогенном образовании зародыша пара

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 g, \quad (11)$$

где r — радиус зародыша; σ — поверхностное натяжение жидкости; g — разница свободной энергии жидкости и пара, рассчитанная на единицу объема пара в зародыше. Величина g зависит от глубины захода в область метастабильности (рис. 2), поэтому её можно выразить формулой [2, 3]:

$$g = \left(1 - \frac{D_v}{D_l}\right) (p_b - p), \quad (12)$$

где p_b — давление на биноподали при температуре T ; p — давление в метастабильной жидкости; D_v и D_l — плотность пара и жидкости в точке биноподали.

Применив к (11) условие $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$, получим формулу для радиуса критического зародыша:

$$r_k = \frac{2\sigma}{g}. \quad (13)$$

Работа образования критического зародыша

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3}{3g^2}. \quad (14)$$

В качестве независимой переменной в (11), вместо r , можно ввести число атомов в зародыше

$$N = \frac{V}{v_1} = \frac{4\pi r^3}{3v_1},$$

где $v_1 = V/N$ — объём на один атом в зародыше; тогда

$$\Delta G = (36\pi)^{1/3} \sigma \cdot v_1^{2/3} \cdot N^{2/3} - v_1 g N. \quad (15)$$

Число атомов в критическом зародыше

$$N_k = \frac{V_k}{v_1} = \frac{32\pi\sigma^3}{3v_1 g^3}. \quad (16)$$

Самопроизвольно растут только те зародыши, для которых $r > r_k$, $N > N_k$; что возможно только при условии, если энергия флуктуаций больше ΔG_k . Согласно теории [2], частота возникновения критических зародышей пара при установившемся процессе гомогенной нуклеации

$$J = nB \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right), \quad (17)$$

где n — концентрация атомов в жидкости, перегретой до температуры T ; B — функция, которая характеризует скорость перехода зародыша, в процессе его роста, через критический барьер. В простейшем случае

$$B = S_k \cdot \omega_0 = 4\pi r_k^2 \cdot \omega_0, \quad (18)$$

где ω_0 — частотный фактор, определяющий число атомов, вылетающих из единицы площади поверхности жидкости за 1 с:

$$\omega_0 = \frac{p_b}{(2\pi m k T)^{1/2}}, \quad (19)$$

m — масса атома.

При подходе к спинодали фактор метастабильности g увеличивается (12), высота фазового барьера ΔG_k снижается (14), а частота гомогенной нуклеации J_0 резко возрастает (17).

На рис. 2, на p, T -диаграмме, пунктиром показаны линии для трёх разных частот гомогенной нуклеации в перегретом жидком титане; $J_{01} = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{02} = 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{03} = 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, последняя линия расположена вблизи спинодали sC титана. Значения $(p_b - p)$ для этих линий рассчитаны на основе формул (12), (14), (17), (18); необходимые для расчёта значения поверхностного натяжения σ получены методом экстраполяции экспериментальных данных в область высоких температур.

При сверхбыстром перегреве жидкости процесс гомогенной нуклеации не успевает установиться, и частота нуклеации зависит от времени:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\theta}{t}\right), \quad (20)$$

где J — частота нуклеации через время t после мгновенного перегрева жидкости до данного состояния; θ — характерное время установления стационарного процесса нуклеации. Согласно [8],

$$\theta = -\frac{2\pi k T}{D_k \left[\frac{\partial^2(\Delta G_k)}{\partial N^2} \right]_{N=N_k}}, \quad (21)$$

где D_k — коэффициент «диффузии» зародышей через критический размер, который можно заменить функцией (18), т. е. $D_k = B$.

Из (15), (16) следует, что

$$\left[\frac{\partial^2 (\Delta G_k)}{\partial N^2} \right]_{N=N_k} = -\frac{v_1^2}{32\pi} \cdot \frac{g^4}{\sigma^3}, \quad (22)$$

поэтому, с учётом (13), (18), (22), характерное время установления стационарного процесса гомогенной нуклеации

$$\theta = \frac{4\pi\sigma kT}{v_1^2 \omega_0 g^2}. \quad (23)$$

Если считать, что плотность жидкости D_l во много раз больше плотности пара D_v , то, согласно (12), $g = p_b - p$. Так как $v_1 = kT/p_b$, ω_0 выражается через (19), поэтому

$$\theta = \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{4\pi\sigma p_b}{(p_b - p)^2}. \quad (24)$$

Можно считать, что в процессе нуклеации в окрестности спиноподали давление в перегретой жидкости p равно давлению p_s на спиноподали. Тогда значение θ , в основном, определяется разностью $p_b - p_s$ (рис. 2). При подходе к критической точке эта разность уменьшается и, согласно (24), значение θ увеличивается.

В процессе импульсного нагрева жидкого металла в вакууме или в воздухе на него действует реактивное давление пара, $p_r = 0,549 p_b$, поэтому при подходе к спиноподали давление в жидкости $p = p_r = p_s = 0,549 p_b$, и фактор метастабильности $g = p_b - p = p_b - p_s = 0,451 p_b$.

Линия нагрева h (рис. 2) пересекает спиноподаль титана sC при температуре $T = 8590$ К, при которой давление на бинодали bC , согласно (9), равно 129 МПа, поэтому $g = p_b - p_s = 58,2$ МПа. Поверхностное натяжение титана при этой температуре $\sigma = 33,1$ мН/м, $kT = 1,185 \cdot 10^{-19}$ Дж, масса атома $m = 7,95 \cdot 10^{26}$ кг. Тогда, согласно (24), характерное время развития процесса гомогенной нуклеации зародышей пара в жидком титане при подходе к спиноподали $\theta = 32,5 \cdot 10^{-12}$ с.

Для захода за спиноподаль необходимо, чтобы время нагрева жидкости в окрестности спиноподали Δt_{1s} было намного меньше θ . Допустим, что это время $\Delta t_{1s} = 0,1$, $\theta = 3,25 \cdot 10^{-12}$ с равно времени нагрева вдоль линии h от линии J_1 до спиноподали sC (рис. 2), что соответствует разности температур $\Delta T_{1s} = 380$ К и скорости нагрева $\varepsilon = \Delta T_{1s}/\Delta t_{1s} = 1,17 \cdot 10^{10}$ К/с. При нагреве металла импульсом тока скорость нагрева ε связана с плотностью тока [3]:

$$i = \left(\frac{\varepsilon D_l c_p}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (25)$$

где D_l , c_p , ρ — плотность, удельная теплоёмкость и удельное сопротивление жидкого металла. Для жидкого титана $D_l = 3,6 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_p = 708$ Дж/кг·К, $\rho = 170$ мкОм·см, поэтому при $\varepsilon = 1,17 \cdot 10^{10}$ К/с плотность нагревающего тока $i = 1,32 \cdot 10^7$ А/см². Для металлов с меньшим удельным сопротивлением плотность нагревающего тока больше этого значения.

4. Особенности спиноподального распада неустойчивой жидкой фазы

Для неустойчивой фазы коэффициенты устойчивости отрицательны (7), (8), поэтому при изотермическом увеличении её объёма давление в ней возрастает, а при изобарном отводе тепла температура вещества повышается, так как его теплоёмкость c_p отрицательна. После захода за спиноподаль поверхностное натяжение

становится равным нулю [1, 2], поэтому в неустойчивой фазе невозможно образование зародышей новой фазы, ограниченных поверхностью раздела. Это свойства неустойчивой фазы определяют особенности её спиноподобного распада.

В процессе этого распада формируется непрерывная неоднородная структура, состоящая из мелких элементов без фазовых границ между ними.

Так как теплоёмкость c_p неустойчивой фазы отрицательна, то её температуропроводность $a = \lambda D/c_p$ тоже отрицательна (λ — коэффициент теплопроводности). Тогда из уравнения температуропроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (26)$$

следует, что локально возникшие в неустойчивой фазе разности температур не исчезают, а экспоненциально нарастают до тех пор, пока система не выйдет из состояния неустойчивости.

Для двухкомпонентного неустойчивого раствора помимо условий (7), (8) должно выполняться условие отрицательности химического коэффициента устойчивости $\partial\mu_1/\partial\chi_1$, где μ_1 и χ_1 — химический потенциал и концентрация первого компонента. Согласно [1], плотность атомного потока этого компонента в процессе его диффузии равна:

$$i_1 = -\frac{L}{\chi_2} \cdot \frac{\partial\mu_1}{\partial\chi_1} \cdot \nabla\chi_1, \quad (27)$$

где χ_2 — концентрация второго компонента; L — кинетический коэффициент Онзагера ($L < 0$). Из (27) следует, что в неустойчивом растворе поток атомов данного компонента направлен по направлению градиента концентрации $\nabla\chi_1$ этого компонента, т. е. в процессе диффузии атомы данного компонента перемещаются в области, где их концентрация больше (восходящая диффузия). Аналогичный процесс восходящей самодиффузии протекает и в однокомпонентной неустойчивой фазе: процесс самопроизвольного увеличения плотности в отдельных элементах объёма фазы.

Из сказанного следует, что восходящая диффузия (самодиффузия) и отрицательная температуропроводность являются основными механизмами спиноподобного распада неустойчивой фазы. Под действием этих процессов формируется неоднородная структура, элементы которой отличаются друг от друга по плотности, температуре и концентрации компонентов. Разности этих величин будут резко нарастать до момента выхода системы из области неустойчивости. Максимальные значения этих аномалий тем больше, чем больше энергия, вводимая в неустойчивую фазу в процессе её импульсного нагрева. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными опытов с заспиноподобным электрическим взрывом проводников.

В работе [9] проводили опыты с импульсным нагревом золотых проводников током с плотностью $i = 3,3 \cdot 10^8$ А/см²; в металл до начала взрыва вводилась энергия $H_4 = 34$ эВ на один атом, избыточная энергия перегрева металла в 9,4 раза превышала теплоту его испарения, скорость разлёта вещества в процессе взрыва $u = 20$ км/с. В работах [10, 11] взрывали медные проводники импульсами тока длительностью менее 80 нс; значения $H_4 = 8$ эВ/атом, $u = 16$ км/с. В работе [12] взрывали разные металлы при мощности ввода энергии около 10^{12} Вт; обнаружили выброс из зоны взрыва многократно ионизированных атомов: Cu^{+27} , Ag^{+37} , Au^{+51} .

Аналогичные явления наблюдали также и при заспиноподобном электрическом взрыве металлических острий, нагреваемых импульсами автоэмиссионного тока; при длительности импульса около 10 нс был зафиксирован выброс многозарядных ионов, скорость разлёта продуктов взрыва $u = (20 \div 30)$ км/с [13, 14].

Эти данные показывают, что в процессе спиноподобного распада неустойчивой жидкометаллической фазы возникают высокотемпературные центры.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе нами доказана возможность реализации спиnodального распада неустойчивой жидкометаллической фазы в процессе импульсного нагрева током. Для этого необходимо, чтобы время нагрева металла в окрестности спиnodали было существенно меньше времени развития этого процесса, которое для титана равно около 30 пс. Такой режим импульсного нагрева возможен при скорости нагрева более 10^{10} К/с, что соответствует плотности нагревающего тока более 10^7 А/см². Экспериментальные исследования при таких условиях могут дать ценные сведения о явлениях, которые возникают в процессе спиnodального распада неустойчивой жидкометаллической фазы.

Литература

1. *Скрипов В. П., Скрипов А. И.* // Успехи физических наук. — Т. 128. — 1979. — С. 194.
2. *Скрипов В. П.* Метастабильная жидкость. — М.: Наука, 1972. — С. 29–63.
3. *Мартынюк М. М.* Фазовые переходы при импульсном нагреве. — М.: РУДН, 1999. — С. 125–254.
4. *Мартынюк М. М.* // Журнал физической химии. — Т. 65. — 1991. — С. 1716.
5. *Мартынюк М. М., Кравченко Н. Ю.* // Журнал физической химии. — Т. 72. — 1999. — С. 993.
6. *Martyniuk M. M., Tamanga M. M.* // High temperatures – High Pressures. — Vol. 31. — 1999. — P. 561.
7. *Найт Ч. Д.* // Ракетная техника и космонавтика. — Т. 17, № 5. — 1979. — С. 81.
8. *Хирс Д., Паунд Г.* // Успехи физики металлов. — Т. 11. — 1966. — С. 171.
9. *Tucker T. J.* // Journal of Applied Physycs. — Vol. 32, No 10. — 1961. — P. 1894.
10. *Keilhacker M.* // Zeitschrift fur Angewandte Physik. — Vol. 12, No 2. — 1960. — P. 49.
11. *Уэбб Ф., Хилтон Г., Левин П.* Электрический взрыв проводников. — М.: Мир, 1965. — С. 47.
12. *Dozier M. C.* // Bulletin of American Physical Society, Ser.2. — Vol. 21, No 9. — 1976. — P. 1040.
13. *Бугаев С. П., Литвинов У. А., Месяц Г. А.* // Успехи физических наук. — Т. 115. — 1975. — С. 1010.
14. *Королёв Ю. В., Месяц Г. А.* Автоэмиссионные и взрывные процессы в газовом разряде. — Новосибирск: Наука, 1982. — 235 с.

UDC 621.378.826.535 8

Conditions of Excitation of a Spinodal Decay of Unstable Liquid Phase in the Process of Metals Pulse Heating

M. M. Martyniuk, N. Yu. Kravchenko

*Department of Experimental Physics
Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho-Maklaya str., Moscow, 117198, Russia*

The equations for spinodal and quasispinodal of a liquid phase are obtained; the area of existence of an unstable liquid phase on the phase diagram is certain. The established process of homogeneous nucleation of a vapor nuclei in overheated liquids in a spinodal area is considered, the formula for definition of characteristic time of development of this process is obtained. Velocity of heating of a liquid at which to pass through the spinodal in area of an unstable phase is possible is certain. Prominent features of spinodal disintegration of unstable liquid metal phases are considered.