

УДК 538.931

## УСТОЙЧИВОСТЬ ГЕТЕРОФАЗНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В СИСТЕМЕ С РАССЛОЕНИЕМ

© 2022 г. Л. Д. Сон<sup>1, 2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Уральский государственный педагогический университет”, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: ldson@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Показано, что в системе с расслоением, с внешней стороны от двухфазной области на диаграмме концентрация – температура и вблизи ее границы, могут существовать устойчивые крупномасштабные гетерофазные образования с мелкодисперсной второй фазой, подобные облакам. Обсуждается применимость данного результата к эвтектическим системам.

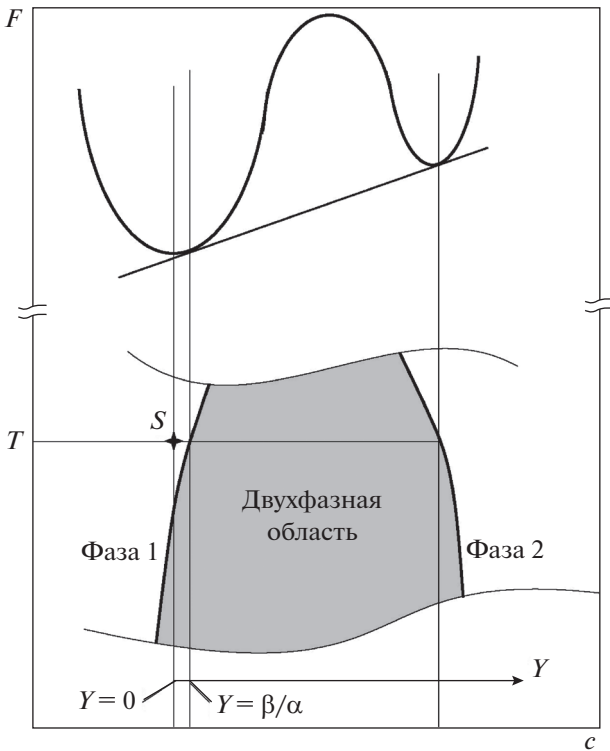
DOI: 10.31857/S0367676522020284

### ВВЕДЕНИЕ

Для систем с расслоением (это может быть бинарный раствор или однокомпонентная система в замкнутом объеме ниже критической точки) теория распада однородного состояния при переходе в двухфазную область развита хорошо: если система оказывается за спинодалю, применяется теория спиноподобного распада, в противном случае – теория зародышеобразования (для обзора см. [1, 2]). Обратная ситуация – растворение второй фазы при переходе в однофазную область – изучена меньше. Это связано с тем, что, в отличие от первого случая, не существует универсального начального состояния: можно указать множество начальных конфигураций неравновесной второй фазы (отличающихся, например, морфологией и дисперсностью), для которых динамика растворения и границы метастабильной устойчивости будут разными. Вместе с тем изучение динамики распада второй фазы представляется актуальным. Особенно это касается практически важных металлургических эвтектических систем, для которых микрогетерогенность после нагрева в жидкую однофазную область может сохраняться длительное время [3].

Таким образом, мы рассматриваем систему с расслоением вблизи границы двухфазной области на диаграмме температура – концентрация, с внешней стороны. Ситуация схематически представлена на рис. 1 (нижний фрагмент), точка  $S$  со-

ответствует равновесному состоянию системы, которое является однофазным. Предполагается, что система попала в эту точку из двухфазной области путем быстрого изменения температуры, так что в ней может присутствовать некоторое количество неравновесной второй фазы, которую мы полагаем мелкодисперсной, так что ее объемная доля описывается полевой переменной  $Z(\vec{r})$ . При этом имеется в виду, что размер “физической точки”  $\vec{r}$  превышает дисперсность фазы. Вблизи двухфазной области зависимость удельного термодинамического потенциала от концентрации  $F(c)$  при заданной температуре  $T$  имеет вид, представленный на верхнем фрагменте. Глобальный минимум соответствует точке  $S$  на фазовой диаграмме, а границы двухфазной области определяются с помощью общей касательной. Как упомянуто выше, начальное двухфазное состояние, релаксация которого к однородному и гомогенному, собственно, и рассматривается, может иметь весьма разнообразные первоначальные реализации, отличающиеся морфологией и дисперсностью. Мы полагаем, что можно выделить тип начальных условий, а именно – удовлетворяющие уже упомянутому допущению о том, что неравновесная фаза является мелкодисперсной, а ее объемная доля описывается полевой переменной  $Z(\vec{r})$ , – которые соответствуют некоторому обширному классу систем, в частности – эвтектическим сплавам. Обсуждение этого вопроса приведено в заключении.



**Рис. 1.** Внизу: фрагмент фазовой диаграммы концентрация – температура. Вверху: соответствующая концентрационная зависимость удельного термодинамического потенциала; точка *S* задает состояние системы. Концентрация *c* представляет собой молярную долю второго компонента для бинарного раствора, или атомную концентрацию для однокомпонентной системы. Переменная *Y* – отклонение концентрации от средней по системе.

Таким образом, система описывается двумя полями – уже упомянутым  $Z(\vec{r})$ , а также полем локальных отклонений концентрации  $Y(\vec{r})$  в объемной матрице первой фазы от равновесной, которая соответствует точке *S* на рис. 1 и совпадает со средней по системе, поскольку равновесное состояние – однофазное. Для исследования динамики нам потребуется удельный неравновесный термодинамический потенциал  $F\{Y(\vec{r}), Z(\vec{r})\}$  как функционал этих полей, после чего динамические уравнения запишутся в стандартном виде (см., например, [4]):

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial t} = \gamma \Delta \left( \frac{\delta F}{\delta Y} \right) + g \left( \frac{\delta F}{\delta Z} \right) + \theta \\ \frac{\partial Z}{\partial t} = -g \left( \frac{\delta F}{\delta Y} \right) \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $\gamma, g$  – феноменологические коэффициенты, а  $\theta(\vec{r}, t)$  – случайная сила, моделирующая взаимодействие с термостатом. Оператор Лапласа в правой части первого уравнения возникает потому,

что поле  $Y(\vec{r})$  при отсутствии второй фазы подчиняется закону сохранения

$$\int Y(\vec{r}, t) d\vec{r} = 0 = \text{const.} \quad (2)$$

В общем виде функционал  $F\{Y(\vec{r}), Z(\vec{r})\}$  записывается в виде

$$F = \frac{1}{N} \int L d^3\vec{r}, \quad (3)$$

где  $N$  – число частиц в системе, а плотность потенциала

$$L = \frac{m}{2} Y^2 + \frac{k}{2} (\nabla Y)^2 + \frac{1}{2} (\beta - \alpha Y) Z^2 + f(Z). \quad (4)$$

Первые два слагаемых – стандартное квадратичное приближение для флуктуаций концентрации, остальные представляют собой вклад от второй фазы. При этом при малом ее количестве функция  $f(Z)$  ведет себя как

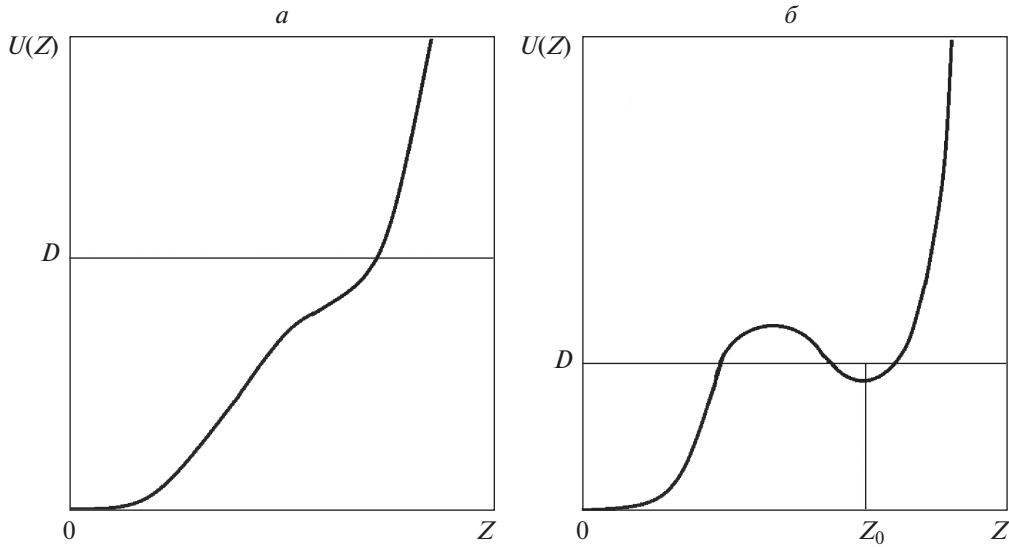
$$f(Z)_{Z \rightarrow 0} \approx \frac{\varepsilon}{3} Z^3 + \dots \quad (5)$$

Вид двух последних членов неравновесной плотности потенциала (4,5) вполне очевиден: если локальная флуктуация концентрации  $Y(\vec{r})$  превышает  $\beta/\alpha$ , то локально мы попадаем в двухфазную область (см. рис. 1), и локально равновесное количество второй фазы оказывается, благодаря асимптотике (5), пропорционально величине этого превышения с коэффициентом  $\varepsilon/\alpha$ . Таким образом, выбор  $\alpha, \beta$  и  $\varepsilon$  позволяет моделировать расстояние до двухфазной области, разность концентраций и потенциалов между фазами. Заметим, что  $f(Z)$  быстро возрастает с ростом  $Z$ , поскольку для заметного увеличения количества второй фазы требуется большая флуктуация  $Y$ , а если, как мы полагаем, такие флуктуации малы, то вторая фаза получится сильно обедненной вторым компонентом, что резко увеличивает потенциал. Для дальнейших рассуждений конкретный вид  $f(Z)$  нам не потребуется.

Случайная сила в (1) моделирует взаимодействие с термостатом, ее свойства обычно определяются на основе флуктуационно – диссипационной теоремы. В нашем случае это означает, что ее коррелятор

$$\langle \theta(\vec{r}, t) \theta(\vec{r}', t') \rangle = -\gamma T \Delta \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'). \quad (6)$$

Таким образом, для описания концентрационной динамики нам нужно исследовать систему (1) при различных начальных условиях и возможных приближениях. В частности, нас интересует случай, когда в некоторой области имеется ненулевая начальная доля второй фазы. Заметим, что система (1) соответствует модели Н критической диффузии [5] в системе с ловушками, роль которых выполняют частицы второй фазы. С другой стороны, она вполне идентична динамике химической реакции с превращением  $Z \Leftrightarrow Y$ , происхо-



**Рис. 2.** Возможные варианты “потенциала” (12) при различных  $f(Z)$  и постоянных интегрирования (11): ситуация, в которой будет наблюдаться быстрое растворение остаточной фазы (а); возможны колебания вблизи минимума (б).

дядшей в изотермических условиях. При исследовании такой динамики принято [6] сначала исследовать однородные (без диффузии) решения, а затем – возможные пространственные конфигурации. Первый шаг представлен ниже.

### РЕШЕНИЕ С ОГРАНИЧЕННОЙ ДИФФУЗИЕЙ

В явном виде вариационные производные, входящие в систему (1), есть

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta Y} &= mY + k\Delta Y - \frac{\alpha}{2} Z^2, \\ \frac{\delta F}{\delta Z} &= Z(\beta - \alpha Y) + f'(Z). \end{aligned} \tag{7}$$

так что имеем:

$$\begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial t} = \gamma \Delta \left( mY + k\Delta Y - \frac{\alpha}{2} Z^2 \right) + g(Z(\beta - \alpha Y) + f'(Z)) + \theta \\ \frac{\partial Z}{\partial t} = -g \left( mY + k\Delta Y - \frac{\alpha}{2} Z^2 \right) \end{cases} \tag{8}$$

Если пренебречь диффузией ( $\gamma \rightarrow 0$ ), то система примет вид

$$\begin{cases} \dot{Y} = Z(\beta - \alpha Y) + f'(Z) \\ \dot{Z} = -mY + \frac{\alpha}{2} Z^2 \end{cases}, \tag{9}$$

где точкой обозначено дифференцирование по переменной  $gt = \tau$ . Система (9) позволяет записать замкнутое уравнение на  $Z$ :

$$\dot{Z} = -m\beta Z + \frac{\alpha^2}{2} Z^3 - mf'(Z), \tag{10}$$

которое имеет очевидный первый интеграл

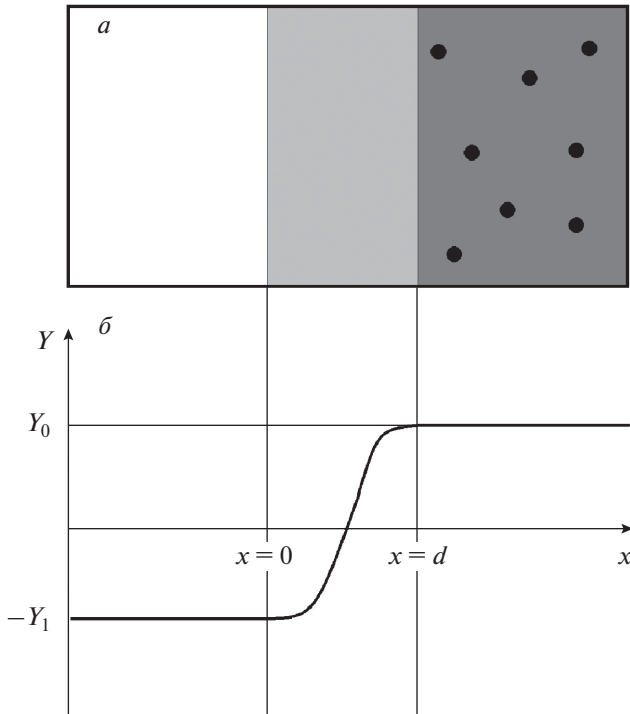
$$\frac{\dot{Z}^2}{2} + U(Z) = D = \text{const.} \tag{11}$$

Уравнение (10) идентично задаче об одномерном движении по координате  $Z$  в “потенциале”

$$U(Z) = \frac{m\beta}{2} Z^2 - \frac{\alpha^2}{8} Z^4 + mf(Z), \tag{12}$$

для которой возможные  $Z(\tau)$  обсуждаются, например, в [7]. В зависимости от параметров модели и вида функции  $f(Z)$  “потенциал” (12) может выглядеть по-разному (рис. 2).

В первом случае (рис. 2а) некоторое начальное количество второй фазы быстро уменьшается до нуля. Во втором случае (рис. 2б) возможно нетривиальное поведение количества второй фазы – колебания вблизи минимума при  $Z = Z_0$  с некоторой частотой и амплитудой, задаваемой постоян-



**Рис. 3.** Фрагмент границы компактной гетерогенной неоднородности (а); соответствующий стационарный профиль концентрации (б).

ной интегрирования  $D$ . Если амплитуда мала, то их частота

$$\Omega_0^2 = \left. \frac{d^2 U}{dZ^2} \right|_{Z=Z_0}, \quad (13)$$

в соответствии с уравнением

$$\ddot{Z} + \Omega_0^2(Z - Z_0) = 0. \quad (14)$$

Отметим, что релаксация переменной  $Z$  до нуля имеет однократный характер: однажды достигнув нуля,  $Z$  снова вырасти не сможет, даже если локальная флуктуация концентрации превысит уровень  $\beta/\alpha$ : для этого необходимо возникновение зародыша, и плотность потенциала (4) в этом случае не является адекватной.

Ясно, что колебания вблизи минимума – нетривиальное поведение, и нужно выяснить, устойчиво ли оно по отношению к диффузии.

### УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФфуЗИИ

При  $\gamma \neq 0$  появятся взаимодействие с термостатом и диффузия. Из-за взаимодействия с термостатом колебания (14) вблизи  $Z_0$  станут затухающими [4]. Возникает вопрос – существуют ли такие начальные конфигурации системы, для которых “облако” частиц второй фазы будет устойчивым по

отношению к его диффузионному растворению? Рассмотрим ситуацию, когда такое облако частиц второй фазы занимает объемную область с гладкой границей.

Справа на рис. 3а изображена область (возникшая в качестве начального возмущения при приготовлении системы, на рисунке, затемнена) с количеством второй фазы  $Z_0$  и с повышенным содержанием

второго компонента  $Y_0 = \frac{1}{\alpha} \left( \beta + \frac{f'(Z_0)}{Z_0} \right)$ .

Слева – область, обедненная вторым компонентом, в которой  $Z = 0, Y = -Y_1$ . Мы рассматриваем почти плоскую границу между этими областями (промежуточная область на рис. 3а). Постоянные, не зависящие от координаты концентрации  $Y_1, Y_0$  дают стационарное решение (8) слева и справа. В промежуточной области стационарное решение соответствует краевой задаче:

$$\begin{cases} mY + kY'' = 0 \\ Y(0) = -Y_1, Y'(0) = 0 \end{cases} \quad (15)$$

решение которой есть:

$$Y = -Y_1 \cos \left( \sqrt{\frac{k}{m}} x \right). \quad (16)$$

Вопрос теперь состоит в том, возможна ли гладкая сшивка (16) с состоянием справа, в котором  $Y = Y_0$ . Ответ очевиден: она возможна, поскольку имеется два свободных параметра – степень обеднения  $Y_1$  и толщина переходной области  $d$ , чего достаточно для согласования как самой функции, так и ее производной. Степень обеднения зависит от начальных условий: чем больше начальная область с повышенным содержанием второго компонента, тем больше, соответственно,  $Y_1$ . Для того, чтобы стационарное решение осуществилось, необходимо, чтобы

$$Y_1 \geq Y_0. \quad (16)$$

В этом случае, по мере растворения, эти концентрации выровняются, так что будет

$$Y_1 = Y_0. \quad (17)$$

Ширина переходного слоя установится автоматически на уровне

$$d = \pi \sqrt{\frac{m}{k}}, \quad (18)$$

который, в соответствии с принципом минимума производства энтропии, соответствует минимальной (в данном случае нулевой) скорости диффузии и гладкой сшивке решений во всех трех областях (рис. 3б). Устойчивость плоской границы означает также устойчивость образований с гладкой (локально плоской) границей.

Таким образом, вблизи бинодали со стороны гомогенности могут существовать области с по-

вышенным содержанием второго компонента и вкраплениями второй фазы, количество которой определяется минимумом функции (12), устойчивые по отношению к диффузионному растворению — долгоживущие гетерофазные неоднородности. Для их релаксации требуется диффузия самих частиц второй фазы, что является медленным процессом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована динамика рассмотренной системы (1.8) по упрощенной схеме. Вообще говоря, более общий путь [8] подразумевает, что если имеется стохастическая динамика некоторой системы, описываемая вектором переменных  $V(\vec{r}, t)$ , выведенная из принципа минимума функционала  $F$ :

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = \hat{\Gamma} \frac{\delta F}{\delta \vec{V}} + \theta, \quad (19)$$

где  $\hat{\Gamma}$  — некоторый линейный оператор, а  $\theta$  — белый шум:

$$\langle \theta(\vec{r}, t) \theta(\vec{r}', t') \rangle = T \hat{\Gamma} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \quad (20)$$

то для такой динамики можно записать уравнение Фоккера–Планка для функции распределения по конфигурациям полей  $P\{\vec{V}(\vec{r}, t)\}$ :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \hat{\Gamma} \int d^3\vec{r} \frac{\delta}{\delta \vec{V}} \left( T \frac{\delta P}{\delta \vec{V}} + \frac{\delta F}{\delta \vec{V}} P \right). \quad (21)$$

Стандартным стационарным решением этого уравнения является распределение Гиббса:

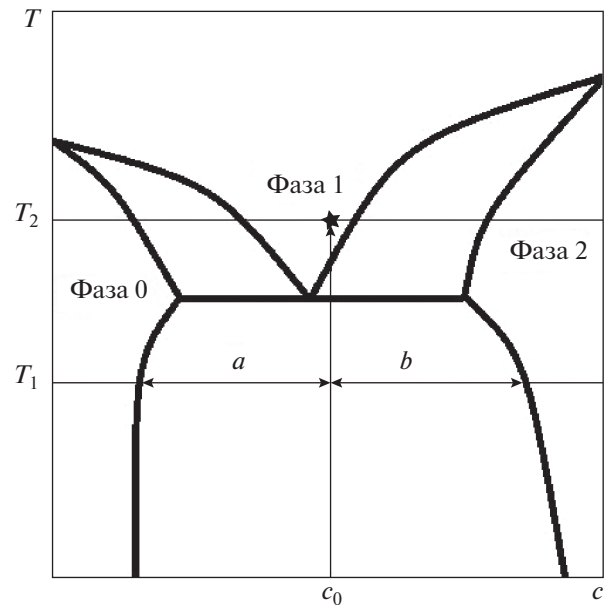
$$P\{\vec{V}\} = A \exp\left(-\frac{F\{\vec{V}\}}{T}\right). \quad (22)$$

Обнаруженные нами долгоживущие гетерофазные неоднородности говорят о том, что это не единственное стационарное решение.

Еще раз перечислим приближения, использованные нами при обсуждении долгоживущей гетерофазной неоднородности:

- 1) система находится вдали от критической точки и от спинодали;
- 2) вторая фаза является мелкодисперсной, ее доля мала и может описываться полевой переменной;
- 3) стартовые неоднородности довольно обширны, что создает достаточную степень обеднения в остальном материале, и обладают гладкой границей, напоминая по форме кучевое облако;
- 4) функция  $f(Z)$  обеспечивает наличие минимума у потенциала (12)

Второе приближение заслуживает дополнительного комментария. При росте или растворении малых частиц сильно меняется кривизна их поверхности, что, на первый взгляд, должно приводить к сильному изменению их внутреннего



**Рис. 4.** Фрагмент двойной фазовой диаграммы с эвтектическим равновесием. Твердые фазы 0 и 2 могут соответствовать как чистым компонентам, так и некоторым промежуточным соединениям, фаза 1 — жидкость.

давления и, следовательно, термодинамического потенциала. Этого, однако, не происходит, поскольку для малых частиц поверхностное натяжение пропорционально их размеру [9], так что давление остается неизменным.

Эти приближения могут реализоваться в системах с эвтектическим (или эвтектоидным) равновесием. Рассмотрим, например, ситуацию, представленную на рис. 4. Пусть система с концентрацией  $c_0$  быстро нагревается от  $T_1$  до  $T_2$ , соответственно вертикальной стрелке. В этом случае можно утверждать, что в начальном состоянии в системе имеется большое количество фазы 2, равное  $a/(a + b)$ , в соответствии с правилом рычага.

Кроме того, эта фаза мелкодисперсна, что является общим свойством эвтектических систем (см., например, [10]). При быстром нагреве эта ситуация некоторое время сохранится и в жидкости, так что ситуация вполне соответствует нашим приближениям. Таким образом, “доплавление” в эвтектической системе может быть длительным, с существованием больших “облаков” мелкодисперсной второй фазы, разрушение которых является гидродинамическим процессом. Такие процессы, в отличие от диффузии и самодиффузии (см. например [11]) являются медленными и не учитываются нашей моделью. Певенение, подпадающее под этот сценарий, описано в работах, в которых измерялись температурные и временные зависимости различных физических свойств расплавов эвтектических систем — в ка-

честве обзора (см [3, 12]). В частности, наблюдалось длительное существование неравновесных состояний, которые разрушались только при нагреве до некоторых пороговых температур. Кроме того, отмечались затухающие осцилляции физических свойств со временем, что соответствует уравнению (14) с малым затуханием. Можно также отметить работу [13], в которой наблюдалось немонотонное изменение состава поверхности околоэвтектического металлического расплава, что можно связать с гидродинамическим выходом на поверхность гетерогенного “облака”.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00202).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скрипов А.В., Скрипов В.П.* // УФН. 1979. Т. 128. № 2. С. 193.
2. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
3. *Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S.* // In: Solidification processing of metallic alloys under external fields. Springer Series in Materials Science. V. 273. Springer, 2018. P. 277.
4. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1989.
5. *Hohenberg P.C., Halperin B.I.* // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. No. 3. P. 435.
6. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1988.
8. *Стратонович Р.Л.* Избранные вопросы теории флуктуаций в радиотехнике. М.: Советское Радио, 1961.
9. *Самсонов В.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 859; *Samsonov V.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 784.
10. *Гуляев А.П.* Металловедение: учебник для вузов. М.: Металлургия, 1986.
11. *Dubin N.E.* // J. Alloys Compounds. 2019. V. 803. P. 1100.
12. *Замятин В.М., Баум Б.А., Мезенин А.А., Шмакова К.Ю.* // Расплавы. 2010. № 5. С. 19.
13. *Холзаков А.В., Пономарев А.Г.* // Хим. физ. и мезоскоп. 2013. Т. 15. № 4. С. 622.

### Stability of heterophase inhomogeneities in a system with a phase separation

L. D. Son<sup>a, b, c, \*</sup>

<sup>a</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

<sup>b</sup> Ural State Pedagogical University, Ekaterinburg, 620017 Russia

<sup>c</sup> Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia

\*e-mail: ldson@yandex.ru

It is shown that stable large-scale heterophase formations with a finely dispersed second phase, like clouds, can exist in a system with a phase separation, on the outside of the two-phase region in the concentration-temperature diagram and near its boundary. The applicability of this result to eutectic systems is discussed.