

О ВЛИЯНИИ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ НА РАННИЕ СТАДИИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА

В. Г. Лебедев^{a,b}, П. К. Галенко^{c,d**}*

^a *Институт математики, информационных технологий и физики,
Удмуртский государственный университет
426034, Ижевск, Россия*

^b *Научный центр МФМ УдмФИЦ Уральского отделения Российской академии наук
426067, Ижевск, Россия*

^c *Friedrich-Schüller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät
D-07743, Jena, Germany*

^d *Лаборатория многомасштабного математического моделирования,
Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 27 сентября 2018 г.,
после переработки 7 января 2019 г.
Принята к публикации 10 января 2019 г.

Предложена неизотермическая модель спиноподального распада для бинарной системы, описываемой энергией Гинзбурга–Ландау. Для совместной системы уравнений, описывающих перераспределение примеси и температуры, исследованы начальные стадии спиноподального распада. Получено дисперсионное уравнение и показатель роста неустойчивости спиноподальных структур. Найдены температурные зависимости показателя роста и волнового числа, соответствующего максимуму неустойчивости. Обнаруженное различие в дисперсионном соотношении изотермической и неизотермической моделей показывает, что критерием влияния температурных флуктуаций на спиноподальный распад является значение безразмерного параметра Γ , при больших значениях которого $\Gamma \geq 1000$ учет флуктуаций температуры в виде шума будет заведомо недостаточным из-за изменения дисперсионной структуры уравнений, указывающей на необходимость учета неизотермического поведения системы.

DOI: 10.1134/S0044451019070113

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы самопроизвольного разделения конденсированных сред на области с разными составами примеси, называемые спиноподальным распадом, широко известны еще с 1950-х гг. Спиноподальный распад наблюдался во многих экспериментах на полимерных смесях [1], жидких растворах [2, 3] и металлических системах [4]. Феноменологическое описание явления в изотермических условиях было предложено Каном и Хилльярдом [5, 6], теоретически развито и экспериментально протестировано в работах [7–10]. Оказалось [11, 12], что эксперимен-

тальные данные не всегда согласуются с линейным поведением дисперсионного соотношения в модели Кана–Хилльярда [5, 6]. Было замечено [10], что линейное поведение дисперсионного соотношения на ранних стадиях спиноподального распада характерно для систем с дальнедействием, в то время как для систем с короткодействием существенны нелинейные эффекты [13, 14]. Понимание физической природы ранних стадий спиноподального распада является основной проблемой в теории данного явления на сегодняшний день. На поздних стадиях спиноподального распада, когда уже произошло разделение растворов на области с различными концентрациями, начиная с работы [15], в основном исследуется проблема описания сценариев коалесценции и возможного кроссовера между ними. Поскольку природа явлений на начальных и конечных стадиях спиноподального распада существенно различается, далее

* E-mail: lvg@udsu.ru

** E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de

ограничимся исследованием только начальных стадий.

К причинам нелинейности на ранних стадиях могут быть отнесены локальная неравновесность процесса спиноподального распада [16–21], броуновское движение [22], а также неизотермичность процесса в растворах. Большинство выполненных теоретических работ по спиноподальному распаду использует так называемое изотермическое приближение. Это приближение в рамках сплошной среды обычно подразумевает, что температура системы может меняться со временем, но в любой момент она остается однородной по пространству. В рамках данной работы, говоря о «неизотермичности» спиноподального распада, будем далее полагать, что распределение температуры является неоднородным и меняется как по пространству, так и во времени.

Ранее температурные флуктуации были введены в процесс спиноподального распада в работах [7, 8]. В работе [23] неизотермичность при фазовом разделении была учтена в связи с тепловым расширением и влиянием упругих напряжений на спиноподальный распад в твердых растворах. Более современные подходы к построению неизотермической модели спиноподального распада предлагались в работах [24, 25]. Однако в этих работах полностью отсутствует качественное исследование динамики предложенных моделей. Поэтому на данный момент является актуальным понимание характера и степени влияния неизотермичности на спиноподальный распад. Численное исследование спиноподального распада на основе модели Кана–Хилльярда при наличии как температурной зависимости термодинамического потенциала, так и случайного теплового шума, выполнено в работе [26], в которой показано влияние неизотермичности на положение экстремумов корреляционной функции. В настоящей работе предложено самосогласованное термодинамическое описание неизотермического спиноподального распада на основе подхода [27] и выполнено полуаналитическое исследование начальных стадий распада для модельной бинарной системы (раствора) с энергией Гинзбурга–Ландау, зависящей от температуры.

2. МОДЕЛЬ ЛАНГЕРА – БАРОНА – МИЛЛЕРА (ЛВМ-МОДЕЛЬ)

Модель Лангера–Барона–Миллера (ЛВМ-модель) описывает спиноподальный распад в начальный период времени и начинается с уравнения Кана–Хилльярда–Кука (СНС) [5–7]

$$\frac{\partial x}{\partial t} = M_D \nabla^2 \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} \right) + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где ∇ — оператор градиента, $x(\mathbf{r}, t)$ — локальное отклонение от среднего значения концентрации примесного компонента в бинарном растворе, M_D — положительный транспортный коэффициент (мобильность), связанный с коэффициентом диффузии примесного компонента, $\xi(\mathbf{r}, t)$ — тепловой шум, \mathcal{F} — полная свободная энергия системы:

$$\mathcal{F} = \int \left(f(x) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 (\nabla x)^2 \right) dV_0, \quad (2)$$

dV_0 — элемент пространственного объема, занятого раствором. Коэффициент ε^2 , пропорциональный квадрату корреляционной длины для флуктуаций концентрации в растворе [5], и плотность свободной энергии $f(x)$ определяются равновесными свойствами бинарной системы. Выражение $\varepsilon^2 (\nabla x)^2$ в теории Кана–Хилльярда описывает вклад энергии границы между областями с различными концентрациями. Если $f(x)$ имеет единственный минимум, то уравнение (1) приводит к уравнению диффузии с характерным дисперсионным соотношением [9]

$$\omega = -k^2 (D_0 + M_D \varepsilon^2 k^2)$$

между частотой ω и волновым числом k , где вклад градиентного слагаемого предполагается малым по сравнению с коэффициентом диффузии $D_0 \equiv M_D (\partial^2 f(x) / \partial x^2)$:

$$M_D \varepsilon^2 k^2 \ll D_0.$$

Разделение на области с разными концентрациями по механизму спиноподального распада происходит, если $f(x)$ имеет два минимума. Тогда в области между минимумами коэффициент диффузии отрицателен ($D_0 < 0$) и в дисперсионном соотношении $\omega = k^2 (|D_0| - M_D \varepsilon^2 k^2)$ слагаемое с k^4 ограничивает рост коротковолновых возмущений, что указывает на стабилизирующую роль вклада $\varepsilon^2 (\nabla x)^2$ в выражении (2).

Уравнение СНС (1) рассматривается в ЛВМ-подходе [8] как набор уравнений Ланжевена с независимым случайным источником $\xi(\mathbf{r}, t)$ в каждой точке пространства. Поскольку набор уравнений Ланжевена эквивалентен уравнению Фоккера–Планка для распределения вероятности [28], в работе [8] были сделаны определенные предположения относительно структуры данного распределения вероятностей, что позволило получить уравнение движения для структурного фактора $S(k, t)$, являющегося фурье-преобразованием одновременной парной корреляционной функции $\langle x(\mathbf{r}_1, t) x(\mathbf{r}_2, t) \rangle$ по разности $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

Эволюция структурного фактора сопоставлялась с экспериментами по рассеянию света в бинарных жидкостях [29]. Из-за того, что система переводилась в нестабильное состояние с помощью снятия давления, LVM-модель хорошо описывает полученные структурные факторы, если учесть адиабатичность процесса [30]. Исключения составляют начальные моменты времени, когда теоретическая кривая запаздывает по сравнению с экспериментальными данными. Несколько позже теория LVM была количественно подтверждена с помощью рассеяния рентгеновских лучей на ранних стадиях спинодального распада твердого раствора $Al_{0.62}Zn_{0.38}$ в работе [31]. Однако до сих пор нет окончательного ответа на вопрос, в чем причина расхождения теоретических и экспериментальных данных по структурному фактору в начальные моменты времени, найденные в работе [30].

В качестве причин наблюдаемых различий между теоретическими и экспериментальными данными по структурному фактору рассматривалась локальная неравновесность процесса спинодального распада [16–21] в начальные моменты времени, обусловленная релаксацией потоков. Феноменологически динамика потоков зависит от времени их релаксации, изменение величины которого приводит к характерному поведению показателя роста неустойчивых мод [19, 20]. Полное количественное описание экспериментальных данных [10–12] может быть получено лишь в результате сравнительного анализа эффектов локальной неравновесности, неизотермичности и броуновского движения. Вопрос о влиянии неизотермичности процесса на спинодальный распад обсуждается в данной работе на примере простой термодинамической модели. Влияние броуновского движения требует отдельного рассмотрения.

3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

После формулировки LVM-модели [8], ее анализа и сравнения ее решений с экспериментальными данными [29, 30] процесс спинодального распада интенсивно изучался методами математического моделирования [21] с учетом расширения термодинамического описания [18, 32] и с приложением полученных результатов в материаловедении [33, 34]. В этой связи нужно отметить, что формально LVM-модель игнорирует динамику параметра порядка и непосредственно напрямую описывает динамику структурного фактора, что создает удобство ее анализа при

обработке эксперимента, но для прямого моделирования предлагает два варианта:

- 1) моделировать уравнение СНС (1) с шумом и усреднять результат по конкретным реализациям;
- 2) моделировать уравнение Фоккера–Планка и далее находить корреляционные функции (в том числе и структурный фактор) по найденной функции распределения.

На практике оба подхода 1) и 2) обычно не используются, поскольку уравнение СНС моделируется либо совсем без теплового шума [35–38], либо с тепловым шумом [39–41], но без усреднений по возможным реализациям.

Причин такой разницы в подходах много, но в целом можно констатировать, что парадигмы компьютерного моделирования и теоретического описания спинодального распада существенно отличаются друг от друга. Естественно возникает вопрос о том, как максимально сблизить их между собой. В этом смысле исследование влияния неизотермичности на спинодальный распад также очень актуально: взаимодействие температуры и концентрации должно менять дисперсионную структуру уравнений, приводя к единой модели вместо «двуликого Януса». Поэтому кратко рассмотрим вывод неизотермической модели спинодального распада и проанализируем дисперсионное соотношение модели в сравнении с уравнением Кана–Хилльярда.

4. МОДИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ КАНА – ХИЛЛЬЯРДА

Для упрощенного вывода модели Кана–Хилльярда в условиях неизотермичности пренебрежем локально неравновесными эффектами, учитывающими релаксацию потоков [16–21]. Это означает, что неоднородные изменения температуры рассматриваются на интервалах времени, превышающих характерные времена установления диффузионных потоков.

Рассмотрим простейшую систему, описывающую спинодальный распад и одновременно позволяющую учесть неизотермичность процесса. Потенциал Гиббса полной системы в силу аддитивности должен складываться из объемного потенциала и энергии границы между областями с разными значениями концентрации $x(\mathbf{r}, t)$. Поле температур обозначим как $T(\mathbf{r}, t)$. Задачу будем считать изобарической, полагая давление равным нулю. В качестве управля-

ющего функционала неизотермической, изобарической системы выберем энтропию системы

$$S = - \int \left(\frac{\partial G}{\partial T} + \frac{\varepsilon^2}{2T_0} (\nabla x)^2 \right) dV_0, \quad (3)$$

где $G = G(T, x)$ — плотность потенциала Гиббса, T_0 — температура начального состояния раствора.

Пренебрегая изменением объема и внутренними напряжениями в процессе спиноподального распада и выражая плотность энтальпии $H(x, T)$ через плотность потенциала Гиббса $G(x, T)$,

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}, \quad (4)$$

запишем закон сохранения энтальпии:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T, \quad (5)$$

где \mathbf{J}_T — тепловой поток. Исходя из выражения (4) и вычисляя частные производные сложной функции, представим уравнение (5) как

$$\frac{\partial T}{\partial t} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} + \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x} = \frac{1}{T} \left(\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial G}{\partial x} \right). \quad (6)$$

Поскольку теплоемкость при постоянном давлении равна $C_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)$, определяя химический потенциал как $\mu = (\partial G / \partial x)$, перейдем от соотношения (6) к уравнению теплопроводности:

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + T^2 \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right). \quad (7)$$

С другой стороны, дифференцирование энтропии (3) по времени может быть приведено с помощью соотношения (6) к выражению

$$\frac{dS}{dt} = - \int \left[\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_T + \left(-\frac{\mu}{T} + \frac{\varepsilon^2}{T_0} \nabla^2 x \right) \frac{\partial x}{\partial t} \right] dV_0. \quad (8)$$

Используя закон сохранения примеси

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_D, \quad (9)$$

где \mathbf{J}_D — диффузионный поток, выражение (8) можно записать в виде

$$\frac{dS}{dt} = \int \left[\mathbf{J}_T \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_D \cdot \nabla \left(\frac{\mu}{T} - \frac{\varepsilon^2}{T_0} \nabla^2 x \right) \right] dV_0. \quad (10)$$

Из условия неотрицательности изменения энтропии в процессах релаксации ($dS/dt \geq 0$), пользуясь имеющимся произволом в определении потоков [42] и

выделяя полные квадраты в (10), находим выражения для потоков:

$$\mathbf{J}_T = -\frac{M_T}{T^2} \nabla T = -\lambda \nabla T, \quad (11)$$

где λ — коэффициент температуропроводности раствора, и

$$\mathbf{J}_D = -M_D \nabla \left(\frac{T_0}{T} \mu - \varepsilon^2 \nabla^2 x \right). \quad (12)$$

Величины $M_T > 0$, $M_D > 0$ — положительные мобильности потоков.

В итоге находим, что динамика спиноподального распада, учитывающая непрерывное изменение температуры, управляется связанной системой уравнений, включающих в себя уравнение Кана — Хилльярда, модифицированное эффективным химическим потенциалом

$$\mu_{eff}(T, x) = \mu \frac{T_0}{T}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \nabla \cdot [M_D \nabla (\mu_{eff}(T, x) - \varepsilon^2 \nabla^2 x)] \quad (14)$$

и уравнение теплопроводности (7) с потоком (11).

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Для качественного изучения влияния неизотермичности на спиноподальный распад выберем объемную плотность энергии Гиббса в виде модельного потенциала Гинзбурга — Ландау [43]

$$\frac{G(T, x)}{g_0} = \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) (x - x_c)^2 + B_0 (x - x_c)^4. \quad (15)$$

В качестве параметров потенциала Гиббса используем $g_0 = 1.88 \cdot 10^4$ Дж/см³, $B_0 = 0.45$, $x_c = 0.5$, $T_c = 1400$ К, выбранные из соображений наглядности. Соответствующая поверхность энергии Гиббса представлена на рис. 1. В силу симметрии потенциала по концентрации бинадаль и спиноподаль модельной системы определяются условиями $(\partial G / \partial x)_T = 0$ и $(\partial^2 G / \partial x^2)_T = (\partial \mu / \partial x)_T = 0$. Графики бинадали и спиноподали представлены на рис. 2.

6. НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СПИНОПОДАЛЬНОГО РАСПАДА

Рассмотрим идеализированную ситуацию, когда раствор со средней концентрацией \bar{x} и температурой T_0 очень быстро (мгновенно) охлаждается до

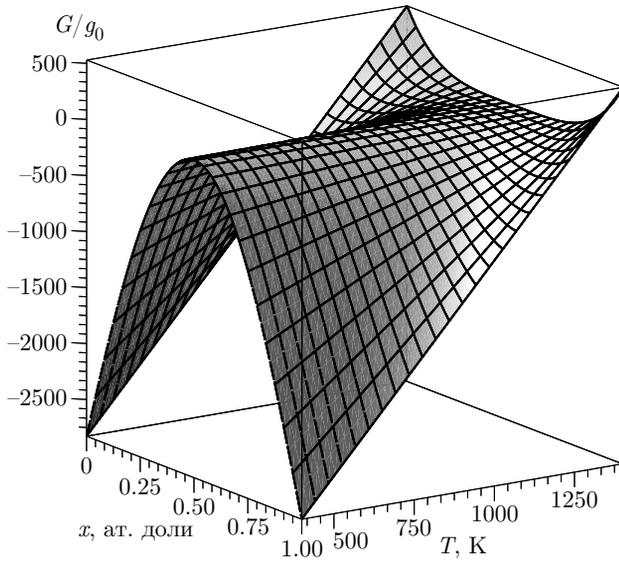


Рис. 1. Зависимость энергии Гинзбурга–Ландау (15) от температуры T и концентрации примеси x

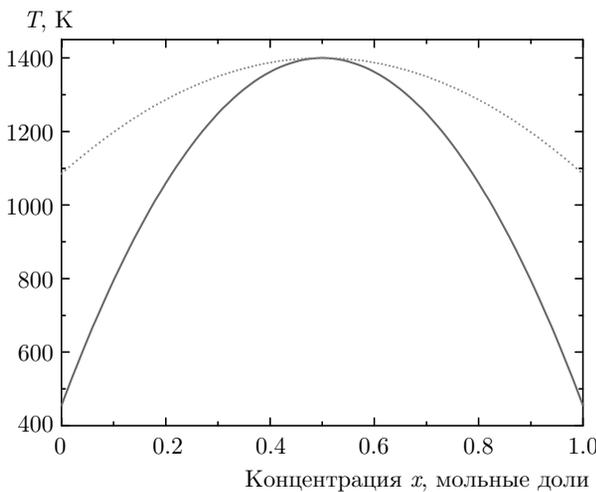


Рис. 2. Бинодаль (пунктирная кривая) и спинодаль (сплошная кривая) потенциала Гинзбурга–Ландау (15)

температуры \bar{T} , которая далее поддерживается постоянной на границах образца. Будем также полагать, что в начальный момент флуктуации начального состава и начального распределения температуры настолько малы, что можно пренебречь пространственными производными теплоемкости C_p , теплопроводности λ , коэффициента диффузии D_0 , а также производными от химического потенциала $\partial\mu/\partial x$ и $\partial(\mu/T)/\partial T$.

Вводя коэффициент температуропроводности a , $a = \kappa/C_p$, и коэффициент диффузии D_0 ,

$$D_0 = M_D \mu_x, \quad \text{где } \mu_x \equiv \frac{\partial\mu}{\partial x}, \quad (16)$$

перепишем уравнения (7) и (14) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= -|D_0| \frac{T_0}{T} \nabla^2 x + \\ &+ \left| \frac{D_0}{\mu_x} \right| \left(T_0 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \nabla^2 T - \varepsilon^2 \nabla^4 x \right), \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= a \nabla^2 T + \frac{T^2}{C_p} \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь предполагается, что начальная концентрация \bar{x} и (мгновенная) температура $T(\mathbf{r}, t)$ соответствуют области спинодали для потенциала Гиббса $G(T, x)$, т. е. при заданном \bar{x} температура T находится ниже критической:

$$T < T_c [1 - 6B_0(\bar{x} - x_c)^2].$$

7. ФУРЬЕ-АНАЛИЗ

Рассмотрим одномерную задачу эволюции начальных стадий спиноподобного распада в неограниченной области с пространственной координатой z . Отклонения концентрации и температуры от их средних значений в любой момент времени могут быть записаны через фурье-компоненты (x_k, T_k) как

$$\begin{pmatrix} x - \bar{x} \\ T - \bar{T} \end{pmatrix} = \sum_k \begin{pmatrix} x_k \\ T_k \end{pmatrix} e^{\omega t + ikz}, \quad (18)$$

где величина ω является частотой фурье-гармоники с волновым числом k .

Подстановка фурье-разложения (18) в уравнения (17) приводит к следующему дисперсионному соотношению:

$$\begin{aligned} (\omega + ak^2) \left[\omega - \frac{T_0}{T} |D_0| k^2 \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_0} \frac{\varepsilon^2}{|\mu_x|} k^2 \right) \right] + \\ + \tilde{\mu}^2 \frac{|D_0|}{|\mu_x|} \frac{\bar{T}^2 T_0}{C_p} \omega k^2 = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \Big|_{T=\bar{T}}.$$

После замены

$$\begin{aligned} k^2 &= q^2 \frac{|\mu_x|}{\varepsilon^2} \frac{T_0}{\bar{T}}, \\ \omega &= \Omega |D_0| \frac{|\mu_x|}{\varepsilon^2} \frac{T_0}{\bar{T}}, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\sqrt{|\mu_x|T_0/\varepsilon^2\bar{T}}$, $|D_0\mu_x|T_0/\varepsilon^2\bar{T}$ — характерные масштабы волнового числа и частоты, а также используя обозначение $\tau = |D_0|/a$, нетрудно привести дисперсионное соотношение (19) к квадратному уравнению

$$\tau\Omega^2 + \Omega q^2 \left(1 - \tau \frac{T_0}{\bar{T}} (1 - q^2) + \tau \tilde{\mu}^2 \frac{\bar{T}^2 T_0}{C_p |\mu_x|} \right) - \frac{T_0}{\bar{T}} (1 - q^2) q^4 = 0. \quad (21)$$

Теперь, вычисляя дискриминант уравнения (21)

$$D = \left[1 - \tau \frac{T_0}{\bar{T}} (1 - q^2) + \tau \tilde{\mu}^2 \frac{\bar{T}^2 T_0}{C_p |\mu_x|} \right]^2 + 4\tau \frac{T_0}{\bar{T}} (1 - q^2),$$

находим корни квадратного уравнения:

$$\Omega_q^\pm = -\frac{q^2}{2\tau} \left[1 - \tau \frac{T_0}{\bar{T}} (1 - q^2) + \tau \tilde{\mu}^2 \frac{\bar{T}^2 T_0}{C_p |\mu_x|} \pm \sqrt{D} \right]. \quad (22)$$

Соответствующие зависимости Ω_q^\pm/q^2 от температуры и волнового числа представлены на рис. 3 и 4 при следующих значениях параметров: начальная концентрация раствора $\bar{x} = 0.25$, начальная температура раствора $T_0 = 1410$ К, параметр $\varepsilon = 6.2 \cdot 10^{-8}$ (Дж/см) $^{1/2}$, коэффициент диффузии $|D_0| = 5.5 \cdot 10^{-5}$ см 2 /с, коэффициент температуропроводности $a = 2.2 \cdot 10^{-3}$ см 2 /с и теплоемкость $C_p = 0.5$ Дж/(см 3 ·К). На рис. 3 и 4 видно, что растущие решения соответствуют только Ω_q^+ , в то время как Ω_q^- всегда отрицательна и определяет затухающие гармоники.

На рис. 3 также видно, что Ω_q^+/q^2 изменяется линейно от q^2 при каждой фиксированной температуре, что воспроизводит зависимость $\Omega(q)/q^2$ для модели Кана – Хилльярда в изотермической ситуации. Поэтому, казалось бы, такая ситуация тоже должна противоречить экспериментальным данным [10]. Однако похожесть этих двух зависимостей не должна вводить в заблуждение. Полное решение неизолированной модели, в отличие от модели Кана – Хилльярда, определяется суперпозицией двух независимых решений, соответствующих как Ω_q^+ , так и Ω_q^- (см. рис. 4). Поэтому динамика роста начальных возмущений в неизолированной модели может принципиально отличаться от таковой в модели Кана – Хилльярда.

Нетрудно видеть, что модель Кана – Хилльярда появляется при представленной дисперсии (22) только в двух предельных ситуациях. Действительно, при конечных значениях температуропроводности параметр τ будет малой, но конечной величиной. В случае очень высокой температуропроводности

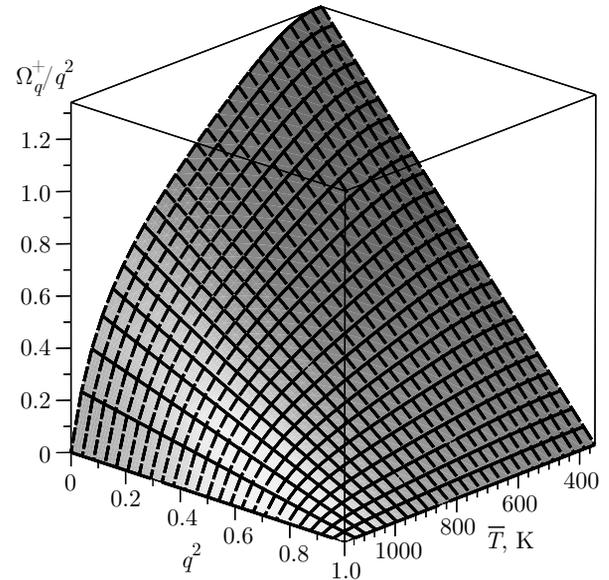


Рис. 3. Зависимость Ω_q^+/q^2 от квадрата волнового числа q^2 и средней температуры \bar{T}

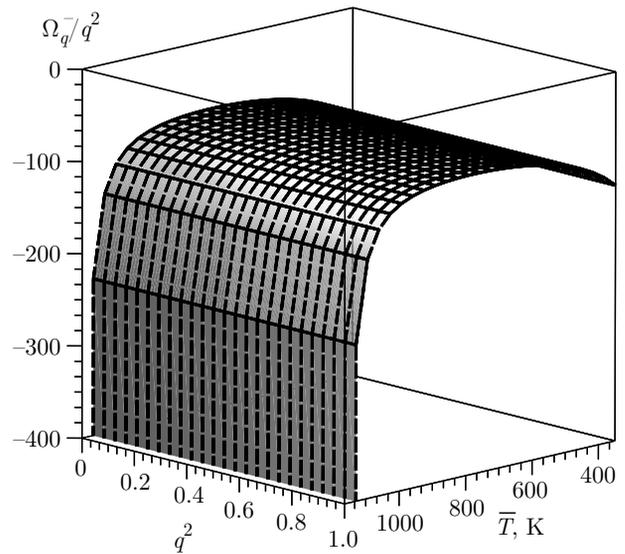


Рис. 4. Зависимость Ω_q^-/q^2 от квадрата волнового числа q^2 и средней температуры \bar{T}

ти ($a \rightarrow \infty$), после деления уравнения (17) на коэффициент a остается единственное физически разумное решение на бесконечном интервале в виде $\bar{T} = \text{const}$. Соответственно, при $a \rightarrow \infty$ получим $\tau \rightarrow 0$. В пределе $\tau \rightarrow 0$ дисперсионное уравнение (21) с точностью до температурного множителя сводится к линейному (по q^2) закону дисперсии Кана – Хилльярда:

$$\frac{\Omega_q}{q^2} = \frac{T_0}{\bar{T}} (1 - q^2). \quad (23)$$

Более интересная ситуация связана с тем, что дисперсию Кана–Хилльярда можно получить, рассмотрев вклад в дисперсионное уравнение (22) от слагаемого, пропорционального \bar{T}^2/C_p . Появление такого безразмерного множителя отнюдь не случайно, поскольку, следуя [44], нетрудно показать, что в изобарическом случае \bar{T}^2/C_p является дисперсией флуктуаций температуры в каноническом ансамбле (см. Приложение), откуда

$$\Gamma \equiv \frac{\bar{T}^2}{C_p} \frac{\tau T_0}{|\mu_x|} \tilde{\mu}^2 \propto \langle (\Delta T)^2 \rangle.$$

Предел $\Gamma \rightarrow 0$ соответствует пределу малости флуктуаций температуры, так что в результате исходное дисперсионное соотношение (19) сводится к произведению множителей

$$(\omega + ak^2) \left[\omega - \frac{T_0}{\bar{T}} |D_0| k^2 \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_0} \frac{\varepsilon^2}{|\mu_x|} k^2 \right) \right] = 0,$$

которые определяют дисперсию двух независимых уравнений (теплопроводности и уравнения Кана–Хилльярда). Появляющееся в пределе $\Gamma \rightarrow 0$ уравнение Кана–Хилльярда содержит лишь среднюю температуру, переопределяющую коэффициент диффузии, в то время как флуктуации температуры никак не влияют на спинодальный распад.

Наоборот, при условии $\Gamma \gg 1$ вкладом тепловых флуктуаций пренебречь нельзя, поскольку имеем сильно связанную систему уравнений, где тепловой шум должен играть важную роль. Появление тепловых флуктуаций $\langle \Delta T^2 \rangle$ в дисперсионном соотношении (22) можно интерпретировать как результат усреднения динамики спинодального распада по случайным внешним силам. Физически возникновение случайных сил происходит за счет локального изменения концентрации примеси, обуславливающей флуктуирующий источник в уравнении теплопроводности (17), нормированный на дисперсию флуктуаций температуры. Обычно $\tau \ll 1$, поэтому процессы распространения тепла происходят гораздо быстрее диффузионных, приводя к появлению быстро меняющихся тепловых потоков, играющих, в соответствии с идеей Кука [7], роль случайных сил в уравнении для концентрации.

Таким образом, учет случайных флуктуаций, который сделан в модели LBM [8] для согласования с экспериментальными данными, в рамках неизотермической модели спинодального распада появляется естественным образом. Более того, проведенный фурье-анализ показывает, что значения безразмерного параметра Γ могут служить некоторым кри-

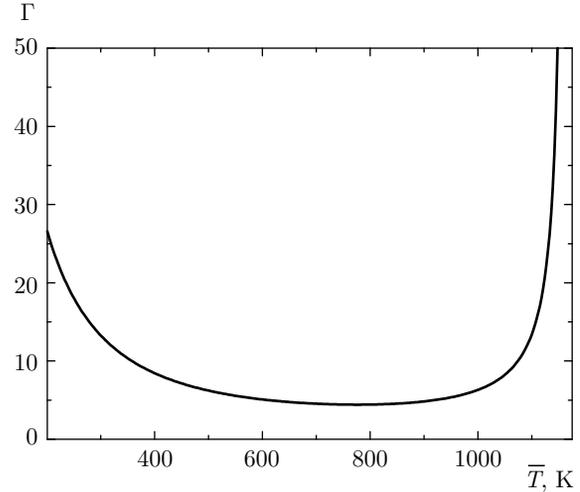


Рис. 5. Зависимость безразмерного параметра Γ от средней температуры \bar{T} для потенциала Гинзбурга–Ландау при $\bar{x} = 0.25$

терием необходимости учета температурных флуктуаций в системе. В частности, для бинарных систем критерий Γ может быть рассчитан на основе открытой термодинамической базы данных NIMS [45]. Для рассмотренного в данной работе потенциала Гинзбурга–Ландау зависимость Γ от средней температуры \bar{T} при заданной концентрации $\bar{x} = 0.25$ представлена на рис. 5. При температурах, близких к границе спинодали, $\Gamma \rightarrow \infty$ из-за определения границы как

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \equiv \frac{\partial \mu}{\partial x} \equiv \mu_x = 0 \quad \Rightarrow \quad \Gamma = \frac{\bar{T}^2}{C_p} \frac{\tau T_0}{|\mu_x|} \tilde{\mu}^2 \rightarrow \infty.$$

При уменьшении температуры \bar{T} , после некоторого плато на графике параметр Γ снова начинает монотонно увеличиваться. Из рис. 5 можно сделать вывод, что особенно сильно влияние флуктуаций температуры должно проявляться при пересечении границ спинодали и (значительно слабее) при достаточно низких температурах. Поскольку в реальности процесс охлаждения не является мгновенным, флуктуации температуры должны проявляться именно на начальных стадиях спинодального распада, оставаясь несущественными на больших временах.

Отличие в поведении изотермической и неизотермической моделей Кана–Хилльярда можно увидеть уже из анализа максимально неустойчивой фурье-моды. Поверхность производной $d\Omega_q^+/dq^2$ из решения (22) представлена на рис. 6. Решая уравнение $d\Omega_q^+/dq^2 = 0$, находим, что волновое число, соответствующее максимуму неустойчивости, меняется

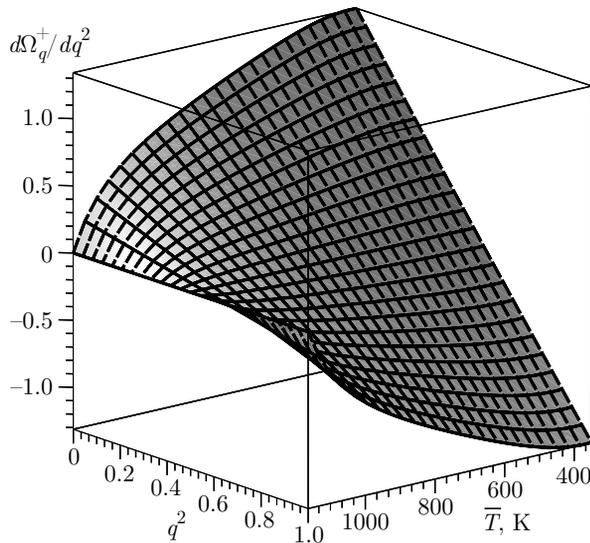


Рис. 6. Зависимость производной $d\Omega_q^+/dq^2$ от средней температуры \bar{T} и квадрата волнового числа q^2

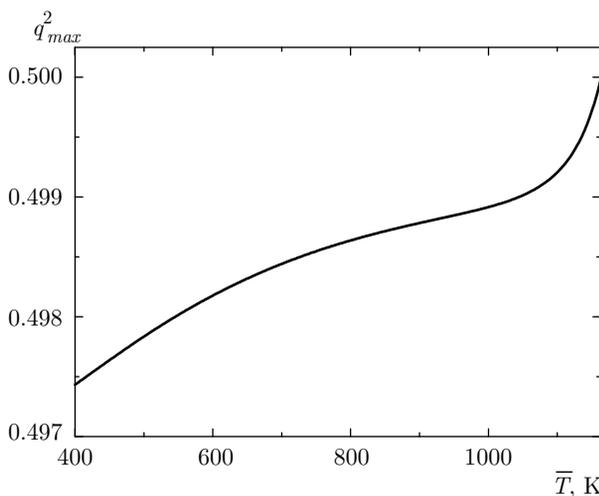


Рис. 7. Зависимость квадрата волнового числа q_{max}^2 от средней температуры \bar{T}

(хотя и довольно медленно при выбранных параметрах модели) при изменении средней температуры, в отличие от постоянного максимума изотермической модели Кана–Хилльярда. Соответствующая зависимость представлена на рис. 7.

8. СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для простоты будем считать, что в начальный момент флуктуации температуры отсутствуют $T_q^{(0)} = 0$, а флуктуации состава по величине оди-

наковы для всех фурье-компонент: $x_q^{(0)} = \text{const}$. Ненормированные собственные векторы, соответствующие Ω_{\pm} , выберем в виде

$$\mathbf{v}_q^{\pm} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\tilde{\mu}\bar{T}^2}{\left(1 + \frac{q^2}{\tau\Omega_q^{\pm}}\right) C_p} \end{pmatrix}, \quad (24)$$

а общее решение для фурье-гармоники q будет иметь вид

$$\begin{pmatrix} x_q \\ T_q \end{pmatrix} = A_q \mathbf{v}_q^+ e^{\omega_q^+ t' + i q z'} + B_q \mathbf{v}_q^- e^{\omega_q^- t' + i q z'}, \quad (25)$$

где t', z' — безразмерные время и координата, связанные с t, z изменением масштаба (20). Поскольку $\exp(\omega^+ t)$ входит в обе переменные (T, x), неустойчивость, определяющая спиновальный распад, будет проявляться также в локальном увеличении температурного поля, обусловленном источником ($\propto \partial x / \partial t$) в уравнении теплопроводности (17). Используя начальные условия, для коэффициентов A_q, B_q имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} A_q + B_q &= x_q^{(0)}, \\ \frac{A_q}{1 + q^2/\tau\Omega_q^+} + \frac{B_q}{1 + q^2/\tau\Omega_q^-} &= 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Вычисляя фурье-амплитуды из системы (26) и определяя структурный фактор как $S_q(t) = N_q^{-1} |x_q(t)|^2$, нетрудно рассчитать эволюцию структурного фактора со временем. Нормировочный коэффициент выбран равным $N_q = |x_q(0)|^2$. Соответствующие графики при различных температурах представлены на рис. 8–10. Из приведенных графиков хорошо видно, что скорость формирования периодической спиновальной структуры существенно увеличивается при понижении температуры.

Отметим, что на рис. 8–10 структурный фактор представлен для достаточно больших безразмерных времен, которые фактически соответствуют поздним стадиям развития спиновального распада. Хотя средняя температура на таких временах практически не меняется в силу выбранных граничных условий, однако распределение примеси становится крайне неоднородным, о чем говорит сам структурный фактор. В силу линеаризации задачи для фурье-анализа, его решения можно полагать справедливыми до времен $t_0 \approx 1/\Omega_q^+$, на больших временах $t > t_0$ требуется уже численное исследование полной нелинейной задачи (17). Поэтому графики (рис. 8–10) здесь представлены для наглядности,

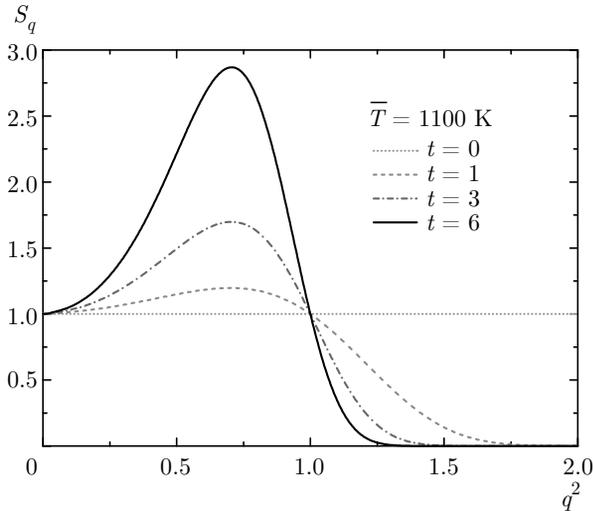


Рис. 8. Зависимости структурного фактора S_q от квадрата волнового числа q^2 в разные моменты времени t при температуре $\bar{T} = 1100$ К

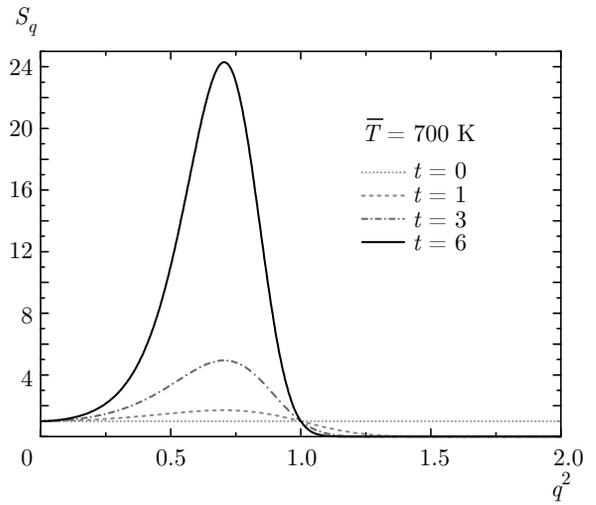


Рис. 10. Зависимости структурного фактора S_q от квадрата волнового числа q^2 в разные моменты времени t при температуре $\bar{T} = 700$ К

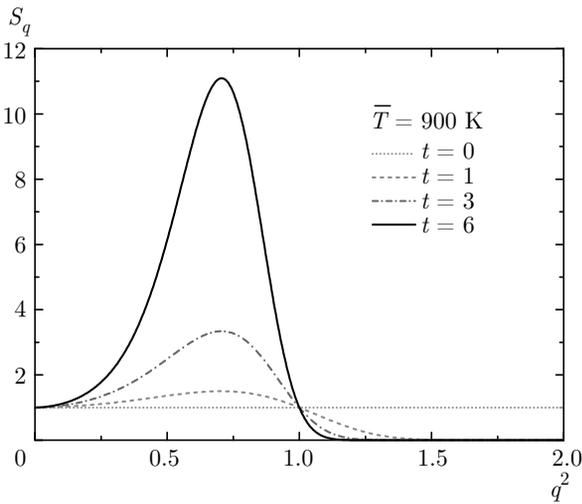


Рис. 9. Зависимости структурного фактора S_q от квадрата волнового числа q^2 в разные моменты времени t при температуре $\bar{T} = 900$ К

чтобы показать зависимость процесса спиноподобного распада от средней температуры \bar{T} . Можно ожидать, что нелинейность задачи внесет некоторые изменения в вид структурного фактора на поздних стадиях, но их качественная зависимость от q^2 изменится достаточно слабо, поскольку «червеобразная» структура распределения примеси к моменту времени t_0 будет близка к стационарному состоянию.

9. ПОКАЗАТЕЛЬ РОСТА

Важной характеристикой спиноподобного распада, измеряемой в экспериментах, является показатель роста $R(q^2, t)$, точнее $R(q^2, t)/q^2$, определяемый как

$$R(q^2, t) = \frac{1}{S_q} \frac{dS_q}{dt}. \quad (27)$$

Показатель роста для уравнения Кана – Хилльярда легко определяется из закона дисперсии

$$R(q^2, t)q^{-2} = 2(1 - q^2). \quad (28)$$

Он линеен по q^2 и не зависит от времени. Реальный график $R(q^2, t)/q^2$ представлен на рис. 11. Зависимость $R(q)q^{-2}$ от q^2 для твердого раствора Al-12.1 ат. % Zn при температуре $\bar{T} = 293$ К [46, 47] демонстрирует сильную нелинейность и зависимость от времени. Поскольку различие между зависимостью (28) и зависимостями на рис. 11 собственно и составляет основное противоречие между теорией и экспериментом, рассмотрим показатель роста в рамках неизотермической модели. Для сравнения приведем графики показателя роста на рис. 12 и 13. Обоим рисункам соответствуют одни и те же параметры модели, за исключением параметра Γ , принимающем значения $\Gamma_1 = 66.44 \cdot 10^2$ на рис. 12 и $\Gamma_2 = 66.44$ на рис. 13. Параметр Γ_1 выбран из соображений «схожести» с рис. 11, в то время как на рис. 13 $\Gamma_2 = 0.01\Gamma_1$, чтобы продемонстрировать влияние величины Γ на показатель роста. В частности, рис. 12 показывает, что модель неизотермического спиноподобного распада качественно спо-

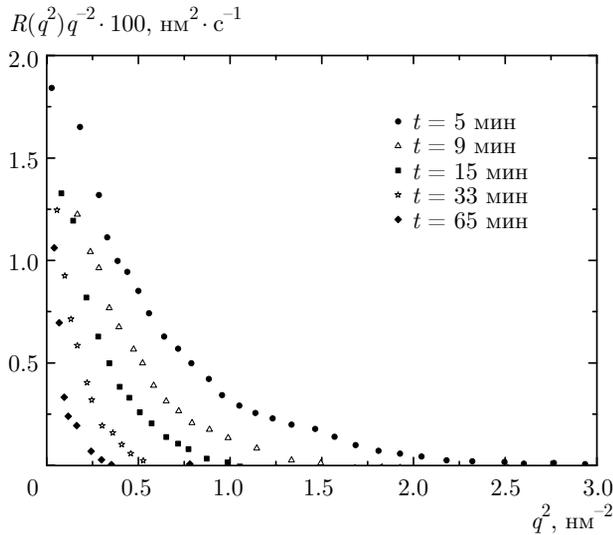


Рис. 11. Типичные экспериментальные зависимости показателя роста $R(q)q^{-2}$ от q^2 для Al-12.1 ат. % Zn в разные моменты времени при средней температуре $\bar{T} = 293$ К [46, 47]

собна описать экспериментальные данные для реальных систем. Количественного сравнения неизо-термической модели с результатами работы [46, 47] не проводилось из-за отсутствия в открытой печати детальной информации об эксперименте и теплофизических данных материалов. Также отметим, что графики на рис. 12 соответствуют малым временам безразмерного времени, когда линейное приближение (и соответствующее разложение в ряд Фурье) в неизо-термической модели является вполне обоснованным.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе, исходя из принципа возрастания энтропии, получено неизо-термическое обобщение модели Кана – Хилльярда спиноподального распада, которое основано на совместной динамике концентрационно-го поля $x(\mathbf{r}, t)$ и поля температур $T(\mathbf{r}, t)$.

Анализ ранних стадий спиноподального распада показывает, что влияние неизо-термичности на динамику примеси не сводится только к учету случайных сил, как это рассматривалось в более ранних работах [7, 8]. Природа взаимодействия температурных изменений и спиноподального распада оказывается гораздо сложнее, чем это представлялось в указанных работах, и проявляется в нелинейном изменении дисперсионного соотношения, определяемом параметром $\tau = |D_0|/a$ и безразмерной величиной Γ , связанной с температурными флуктуация-

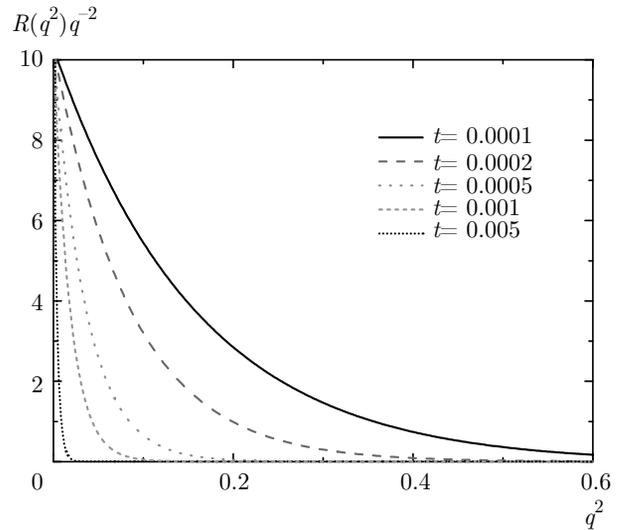


Рис. 12. Теоретические зависимости показателя роста $R(q)q^{-2}$ от q^2 в разные моменты времени при средней температуре $\bar{T} = 300$ К и $\Gamma = 66.44 \cdot 10^2$

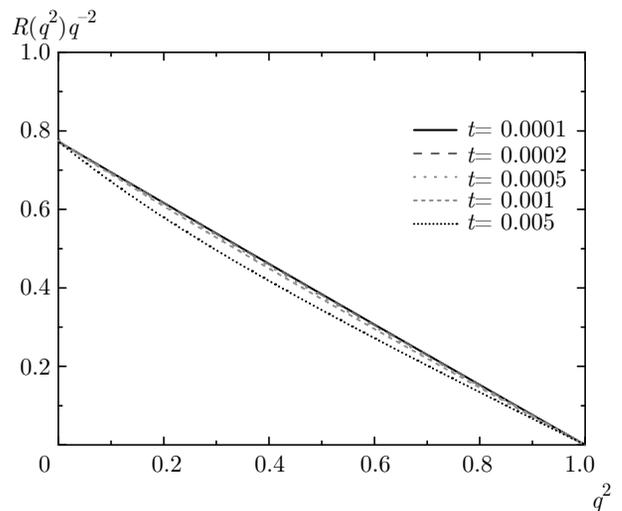


Рис. 13. Теоретические зависимости показателя роста $R(q)q^{-2}$ от q^2 в разные моменты времени при средней температуре $\bar{T} = 300$ К и $\Gamma = 66.44$

ми $\Gamma \propto \langle \Delta T^2 \rangle$. Только в случае достаточно большой температуры-проводности (по отношению к коэффициенту диффузии) или малого параметра Γ , как это видно из сравнения рис. 12 и рис. 13, зависимость $R(q^2)q^{-2}$ становится близкой к линейной. Более того, параметр Γ можно рассматривать как некоторый критерий, говорящий о необходимости учета неизо-термичности. Поскольку в реальном процессе любая система при переохлаждении проходит через границы лабильности, в такие моменты Γ всегда будет принимать большие значения, следовательно, клас-

сическое уравнение Кана–Хилльярда может быть использовано для описания и моделирования спиноподального распада без учета температурных флуктуаций лишь в каких-то идеальных ситуациях.

Даже без учета различий в дисперсионном поведении предложенной неизотермической модели по сравнению с LVM- или СНС-подходами, с чисто вычислительной точки зрения данная неизотермическая модель обладает существенным преимуществом при компьютерном моделировании спиноподального распада. Это определяется тем, что процесс совместного решения уравнений спиноподального распада (14) с уравнением теплопроводности (7) и (11) позволяет решать задачу моделирования как полностью детерминированную, не требуя усреднения результатов по случайному источнику, что необходимо в LVM- или СНС-моделях.

В данной работе исследовано влияние неизотермичности на динамику спиноподального распада только с точки зрения температурных изменений в растворе. Однако существуют и другие факторы, влияющие на спиноподальный распад: броуновское движение капель с разной концентрацией [22], с их последующим слипанием; появление метастабильных зародышей новой фазы при переохлаждении раствора, конкурирующих с процессом спиноподального распада; появление внутренних напряжений (в твердых растворах) и прочие сопутствующие явления. Поскольку влияние таких факторов на сегодняшний день изучено довольно слабо, остается актуальным как развитие экспериментальных методов исследования спиноподального распада, так и расширение теоретических моделей за счет учета новых эффектов.

Поскольку неизотермическая модель спиноподального распада обладает большой общностью по сравнению с классической моделью Кана–Хилльярда, включая ее как частный случай, она должна быть применима и к поздним стадиям спиноподального распада. Однако вопрос о том, к каким эффектам может привести неизотермичность в описании задачи спиноподального распада на поздних стадиях, должен решаться в отдельном исследовании, выполненном на основе численного моделирования. Такое численное исследование и последующее сопоставление с экспериментом актуально и для ранних стадий спиноподального распада.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства

Удмуртской Республики в рамках научного проекта № 18-42-180002, а также при частичной поддержке по проекту Российского фонда фундаментальных исследований № 18-02-00643 и German Space Center Space Management (contract № 50WM1541).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вероятность флуктуаций в каноническом ансамбле

Вероятность флуктуации в каноническом ансамбле определяется соотношением (112,3) из [44]:

$$\omega \propto \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T}\right).$$

Из этой общей формулы можно найти флуктуации различных термодинамических величин. В учебнике [44] в качестве переменных выбраны V и T , поскольку это независимые случайные переменные. Мы выберем в качестве переменных P и T . Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Delta P = \\ &= \frac{C_p}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P, \\ \Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Delta P. \end{aligned}$$

Вероятность флуктуации определяется выражением

$$\begin{aligned} \Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S &= \\ &= \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Delta P\right] \Delta P - \\ &\quad - \left[\frac{C_p}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P\right] \Delta T = \\ &= -\frac{C_p}{T} \Delta T^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Delta P^2 + 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T \Delta P. \end{aligned}$$

Таким образом, флуктуации ΔT и ΔP коррелированы, но для изобарической системы, рассмотренной в данной работе, принципиально отсутствуют флуктуации давления, $\Delta P \equiv 0$, поэтому вероятность флуктуации температуры оказывается равна

$$\omega \propto \exp\left(-\frac{C_p}{T^2} \Delta T^2\right).$$

Отсюда следует утверждение, что дисперсия флуктуаций температуры для канонического ансамбля в переменных P, T определяется выражением

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{C_p}.$$

Отметим также то обстоятельство, что данная работа «инвариантна» относительно замены «изохоричность–изобаричность», поскольку эти характеристики явно нигде не использовались. Поэтому, анонсируя в качестве управляющего потенциала свободную энергию, можно было бы получить формулу (112,6) из [44], отличающуюся заменой $C_p \rightarrow C_V$ в выражении для дисперсии температурных флуктуаций. Потенциал Гинзбурга–Ландау можно считать и свободной энергией и потенциалом Гиббса, поскольку он не зависит от объема или давления. В данном исследовании выбор названия «потенциал Гиббса» для потенциала Гинзбурга–Ландау, а значит, и «изобаричность» системы связаны исключительно с тем, что описание термодинамики реальных материалов [32, 45] основано на потенциалах Гиббса.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Jinnai, T. Hashimoto, D. Lee et al., *Macromolecules* **30**, 130 (1997).
2. F. Mallamace, N. Micali, and S. Trusso, *J. Phys.: Cond. Matt.* **8**, A81 (1996).
3. N. F. Bunkin, A. V. Lobeev, and G. A. Lyakhov, *УФН* **167**, 1069 (1997).
4. J. Mainville, Y. S. Yang, K. R. Elder et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 258 (1997).
5. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
6. J. W. Cahn, *Acta Metall.* **9**, 795 (1961).
7. H. E. Cook, *Acta Metall.* **18**, 297 (1970).
8. J. S. Langer, M. Bar-on, В. П. Скрипов, А. В. Скрипов, H. D. Miller, *Phys. Rev. A* **11**, 1417 (1975).
9. В. П. Скрипов, А. В. Скрипов, *УФН* **128**, 193 (1979) [V. P. Skripov and A. V. Skripov, *Sov. Phys. Usp.* **22**, 389 (1979)].
10. K. Binder and P. Fratzl, in *Phase Transformations in Materials*, ed. by G. Kostorz, Wiley-VCH, Weinheim (2001), p. 409.
11. N. S. Andreev, G. G. Boiko, and N. A. Bokov, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 41 (1970).
12. N. S. Andreev and E. A. Porai-Koshits, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 135 (1970).
13. K. Binder, *Phys. Rev. A* **29**, 341 (1984).
14. M. Laradji, M. Grant, M. J. Zuckermann et al., *Phys. Rev. B* **41**, 4646 (1990).
15. E. D. Siggia, *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).
16. P. Galenko, *Phys. Lett. A* **287**, 190 (2001).
17. P. Galenko and D. Jou, *Phys. Rev. E* **71**, 046125 (2005).
18. P. Galenko and D. Jou, *Physica A* **388**, 3113 (2009).
19. P. Galenko and V. Lebedev, *Phil. Mag. Lett.* **87**, 821 (2007).
20. P. K. Galenko and V. G. Lebedev, *JETP Lett.* **86**, 458 (2007).
21. N. Lecoq, H. Zapolsky, and P. Galenko, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **177**, 165 (2009).
22. A. Oprisan, S. A. Oprisan, J. J. Hegseth et al., *Phys. Rev. E* **77**, 051118 (2008).
23. E. L. Huston, J. W. Cahn, and J. E. Hilliard, *Acta Metall.* **14**, 1053 (1966).
24. H. W. Alt and I. Pawlow, *Physica D* **59**, 389 (1992).
25. A. Miranville and G. Schimperna, *Discr. Cont. Dyn. Syst. B* **5**, 753 (2005).
26. M. Krivilyov, D. Aflyatunova, V. Lebedev, and P. K. Galenko, *Comp. Mat. Sci.* **158**, 289 (2019).
27. D. A. Danilov, V. G. Lebedev, and P. K. Galenko, *J. Non-Eq. Therm.* **39**(2), 93 (2014).
28. H. Risken, *The Fokker–Planck Equation: Methods of Solutions and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1984), p. 452.
29. A. E. Bailey and D. S. Canell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2110 (1993).
30. J. P. Donley and S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1573 (1993).
31. J. Mainville, Y. S. Yang, K. R. Elder et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2787 (1997).
32. M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*, Cambridge Univ. Press, New York (2008), p. 510.
33. H. Zapolsky, C. Pareige, L. Marteau, D. Blavette, and L. Q. Chen, *Calphad* **25**, 125 (2001).
34. D. J. Seol, S. Y. Hu, Y. L. Li, J. Shen, K. H. Oh, and L. Q. Chen, *Met. Mater. Int.* **9**, 61 (2003).
35. S. Lezama-Alvarez, E. O. Avila-Davilab, V. M. Lopez-Hirataa et al., *Mat. Research* **16**(5), 975 (2013).
36. S. Dai and Q. Du, *J. Comp. Phys.* **310**, 85 (2016).

37. J. Kim, S. Lee, Y. Choi et al., *Math. Probl. Eng.* (2016), Article ID 9532608, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9532608>.
38. A. R. Balakrishna and W. C. Carter, *Phys. Rev. E* **97**, 043304 (2018).
39. J. D. Gunton, R. Toral, and A. Chakrabarti, *Europhys. Lett. T* **33**, 12 (1990).
40. J. García-Ojalvo, A. M. Lacasta, J. M. Sancho et al., *Europhys. Lett.* **42**, 125 (1998).
41. P. Gera and D. Salac, *R. Soc. Open Sci.* **4**, 170472 (2017), <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.170472>.
42. S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam (1962).
43. E. P. Feldman and L. I. Stefanovich, *ЖЭТФ* **98**, 1695 (1990) [*Sov. Phys. JETP* **71**, 951 (1990)].
44. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Физматлит, Москва (2005).
45. <http://cpddb.nims.go.jp/cpddb/periodic.htm>. Accessed August 25, 2018.
46. P. Guyot and J. P. Simon, *Proc. of Int. Conf. on Solid-Solid Phase Trans.*, ed. by H. I. Aaronson, Met. Soc. of AIME, 325 (1983).
47. K. Hono and K.-I. Hirano, *Phase Trans.* **10**, 223 (1987).