

01

Механизм перераспределения примеси между фазами переменного и постоянного составов

© В.Г. Лебедев^{1,2}, А.А. Лебедева¹, С.А. Коробейников^{1,3}

¹ Научный центр металлургической физики и материаловедения Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, Россия

² Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Россия

³ Институт математики, информационных технологий и физики Удмуртского государственного университета, Ижевск, Россия

E-mail: lvg@udsu.ru

Поступило в Редакцию 18 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2024 г.

Принято к публикации 19 января 2025 г.

Проблема с описанием перераспределения примеси на границе фаз переменного и постоянного состава связана с невозможностью термодинамического определения химических потенциалов для фазы постоянного состава как производной по концентрации примеси. Показано, что в качестве термодинамической силы для переноса примеси на границе фаз постоянного и переменного состава может быть выбрано отклонение химического потенциала фазы переменного состава от своего равновесного значения, определяемого общей касательной к энергиям Гиббса взаимодействующих фаз. Уравнения динамики фазового поля и перераспределения примеси получены из неравновесной термодинамики. Результаты численного моделирования показывают качественное соответствие ожидаемому поведению и представлены в виде графиков распределения концентрации и фазового поля.

Ключевые слова: фазовые превращения, стехиометрические фазы, метод фазового поля.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60232.20226

В рамках метода фазового поля исследован процесс перераспределения примеси при фазовых превращениях в растворах с участием фаз, растворимость примеси в которых отсутствует. Такие фазы с постоянным стехиометрическим соотношением компонент называют „стехиометрическими“ в отличие от фаз переменного состава (ФПС) [1]. Стехиометрические фазы (СФ) присутствуют в большинстве технических сплавов [2]. Актуальность изучения процессов формирования материалов, содержащих СФ, обусловлена их влиянием на прочностные характеристики [3] и сохраняется до сих пор [4].

Метод фазового поля [5] наиболее востребован в теоретическом описании процесса формирования микроструктур, поскольку опирается на термодинамику равновесных состояний растворов на основе потенциалов Гиббса [1]. Последние как функции концентраций и температуры получены из эксперимента и интерполируются между равновесными состояниями с помощью параметра порядка ϕ (фазового поля). Для СФ энергия Гиббса определяет зависимость энергии от температуры при определенном составе [6].

Целью работы является теоретическое описание изотермического перераспределения примеси между жидкой фазой раствора $Al-Y$ с начальной (мольной) концентрацией $x(\mathbf{r}, 0)$ и одной из СФ (Al_2Y) с (мольной) концентрацией примеси x_0 . На рис. 1, а приведен типичный пример мольных плотностей для реальных потенциалов Гиббса $G^L(x, T_0)$ жидкой фазы и $G^S(T_0)$

для СФ Al_2Y при температуре $T_0 = 1173$ К [6]. Ранее процессы формирования СФ в $Al-Y$ неоднократно исследовались экспериментально [7]. Условие изотермичности предполагает, что температура однородна по пространству, но может меняться со временем. В силу различия коэффициентов теплопроводности и диффузии на порядки влияние распределения температуры на фазовый переход в данной задаче с двумя фазами не является актуальным.

Основным препятствием к теоретическому описанию фазовых превращений с участием СФ является отсутствие у них химпотенциала. Под химпотенциалом ФПС понимается [1] производная $\mu = \partial G(x, T) / \partial x$, которая определяет движущие силы как для переноса примеси через границы фаз, так и для движения самой границы [8]. Поскольку мольная концентрация примеси x_0 в СФ фиксирована, отсутствие производной по концентрации для СФ делает прямой перенос фазово-полевого описания динамики ФПС [8] на случай СФ невозможным. Известны попытки [9] заменить энергию Гиббса СФ „узкой“ параболической функцией состава, рассматривая рост и деградацию СФ как ФПС. Поскольку результат напрямую зависит от артефактов выбора (например, кривизны функции), такой подход неоднозначен и, как показано далее, неправомерен.

Альтернативный подход был использован Миурой [4,10] и продолжен в работе [11]. В этом подходе учитывается диффузия примеси только внутри жидкой фазы. Некорректность описания в

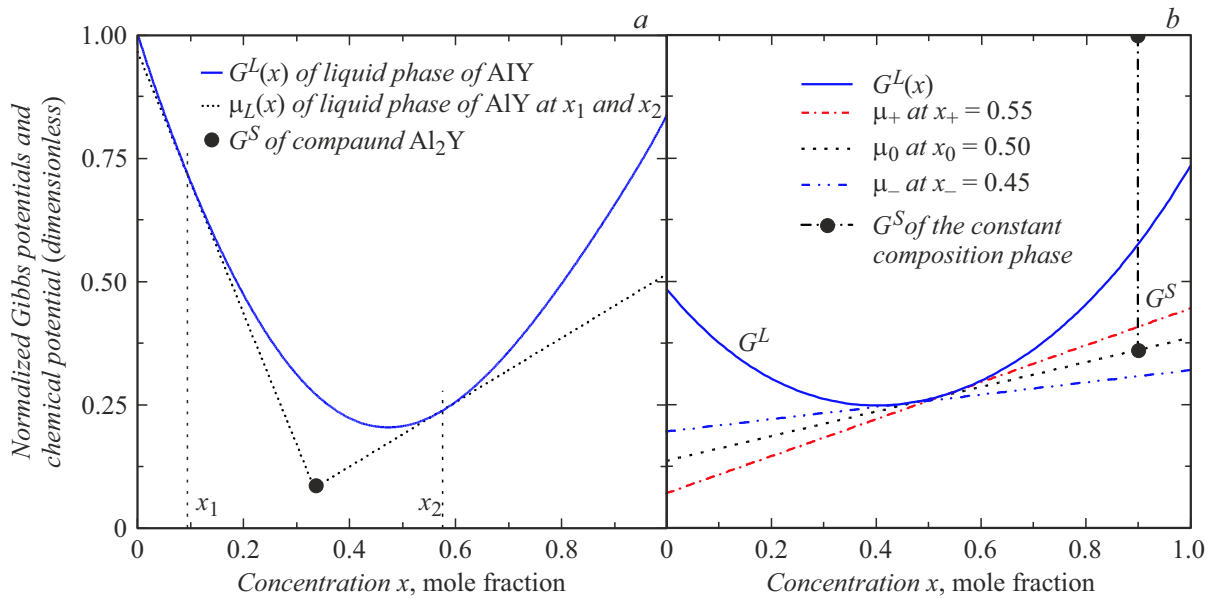


Рис. 1. *a* — безразмерные потенциалы [7] жидкой фазы Al–Y и СФ Al_2Y . Сплошная линия показывает зависимость мольной плотности потенциала G^L от мольной концентрации Y. Мольная плотность потенциала Гиббса СФ Al_2Y G^S отмечена черным кружком. Пунктиром показаны химические потенциалы жидкой фазы в положениях равновесия жидкости и СФ (точки x_1 , x_2) при $T = 1173$ K, штриховыми линиями показаны равновесные концентрации x_1 и x_2 . *b* — безразмерные модельные потенциалы Гиббса фаз переменного (G^L) и постоянного (G^S) состава. Показано изменение химпотенциалов жидкой фазы при изменении концентрации примеси. Наклонным пунктирной и штрихпунктирным линиям соответствуют химические потенциалы СФ для концентраций $x_0 = 0.5$, $x_+ = 0.55$ и $x_- = 0.45$, вертикальная штрихпунктирная линия фиксирует положение точки G^S фазы постоянного состава, остальные обозначения соответствуют фрагменту *a*.

перераспределении примеси на межфазной границе в данном подходе проявляется в виде появления „плато“ при $\varphi = 0.5$ на графиках фазового поля [11].

Обратимся к условиям роста фаз по Хиллерту [1] (рис. 1, *a*). При концентрации жидкой фазы x в интервале $x_1 < x < x_2$ должен происходить рост СФ Al_2Y , поскольку касательная к графику $G^L(x, T_0)$ проходит выше $G^S(T_0)$. Последнее означает наличие движущей силы для роста СФ. При начальной концентрации x вне интервала $x_1 < x < x_2$ касательная к жидкой фазе лежит ниже энергии Гиббса СФ, что соответствует растворению СФ. Чтобы рассмотреть перенос примеси на межфазной границе, условно изобразим на рис. 1, *b* модельные потенциалы Гиббса G^L ФПС и G^S СФ, а также химпотенциалы $\mu_0(x_0)$, $\mu_+(x_+)$, $\mu_-(x_-)$ для значений концентрации $x_0 = 0.55$, $x_+ = 0.5$, $x_- = 0.45$. Условия равновесия фаз сводятся к наличию общей касательной между фазами: $\mu_0(x_0)$. Соответственно равновесной по отношению к СФ будет ФПС с концентрацией x_0 . Если концентрация в ФПС отличается от равновесной ($x_+ > x_0$ или $x_- < x_0$, рис. 1, *b*), ее химпотенциал будет отличаться от $\mu_0(x_0)$, поэтому система переходит к равновесию, передавая (забирая) часть примеси СФ. В результате концентрация в ФПС меняется, стремясь к равновесной x_0 . На рис. 1, *b* это соответствует выравниванию химпотенциалов $\mu_{\pm}(x_{\pm}) \Rightarrow \mu_0(x_0)$. Таким образом, термодинамическая сила, определяющая перенос примеси через границу между СФ и ФПС, связана с

отклонением химпотенциала ФПС $\mu(x)$ от его равновесного значения μ_0 . Это означает, что поток примеси между фазами пропорционален отклонению химпотенциала ФПС от равновесного значения μ_0 :

$$J_D \propto \mu^L(x) - \mu_0. \quad (1)$$

Возвращаясь к рис. 1, *a*, отметим, что касательные к графику потенциала Гиббса жидкой фазы $G^L(x)$, проходящие через значение G^S СФ при концентрации x_0 , определяют концентрации x_1 и x_2 , при которых фазы находятся в равновесии [1]. Пусть доля $p(\varphi) = \varphi^2(3 - 2\varphi)$ единицы объема соответствует СФ Al_2Y , а $p(1 - \varphi) = 1 - p(\varphi)$ — доле жидкой фазы. В СФ (S) параметр порядка $\varphi = 1$, внутри объема жидкой фазы (L) $\varphi = 0$. Значения поля $0 < \varphi < 1$ соответствуют границе раздела фаз [6]. Пренебрегая изменением плотности вещества на границах фаз и пересчитывая потенциалы Гиббса на единицу объема, для интерполяции энергии по фазам с учетом поверхностной энергии $(\nabla\varphi)^2$ запишем [6]:

$$G(t) = \int \left((1 - p(\varphi)) G^L(x, T_0) + p(\varphi) G^S(T_0) + Wg(\varphi) + \frac{1}{2} \sigma (\nabla\varphi)^2 \right) dV, \quad (2)$$

где функция $g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2$ — потенциальный барьер между термодинамически устойчивыми фазами высоты W . Параметры функционала (2) выражаются через

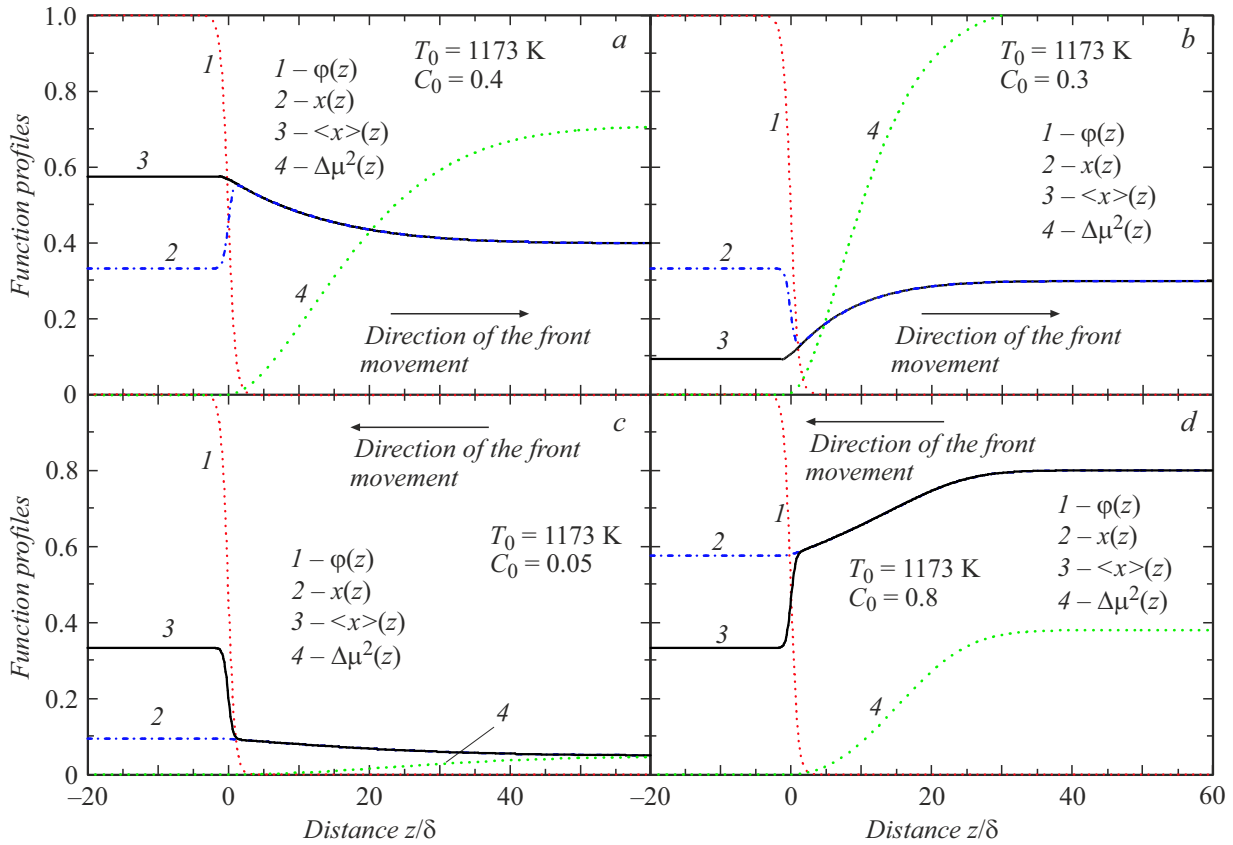


Рис. 2. Профили концентраций $x(z)$, $\phi(z)$ и $\langle x \rangle$ вдоль пространственного интервала при температуре $T_0 = 1173 \text{ K}$. Внутри диффузной границы (при $\phi \rightarrow 1$) отклонение химического потенциала жидкой фазы от равновесного значения $(\mu^L - \mu_0)^2 \rightarrow 0$. *a* — начальная концентрация примеси в жидкой фазе $C_0 = 0.4$ ($x_0 < C_0 < x_2$); *b* — $C_0 = 0.3$ ($x_1 < C_0 < x_0$); *c* — $C_0 = 0.05$ ($C_0 < x_1$); *d* — $C_0 = 0.8$ ($x_2 < C_0$).

коэффициент поверхностного натяжения χ и полуширину диффузной границы δ [9]:

$$\sigma = 3\chi\delta, \quad W = \frac{6\chi}{\delta}. \quad (3)$$

Средняя концентрация примеси в единице объема раствора $\langle x \rangle = (1 - p(\phi))x + p(\phi)x_0$ (где $x_0 = 0.33$ — концентрация примеси в СФ Al_2Y , x — концентрация примеси в ФПС) подчиняется закону сохранения и может меняться только за счет диффузионного потока J_D , откуда

$$(1 - p) \frac{\partial x}{\partial t} = -(x_0 - x) \frac{\partial p}{\partial t} - (1 - p) \nabla \cdot J_D, \quad (4)$$

поскольку диффузия может проходить только в доле $(1 - p)$ единицы объема, занятой ФПС.

Требуя убывания полной энергии Гиббса (2) [9] и полагая, что выполнены однородные граничные условия второго рода для ϕ и диффузионный поток на границе области обращается в нуль, получаем уравнения релаксации фазового поля и выражение для J_D . В безразмерных переменных для численного моделирования задачи с учетом (3) имеем

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \phi - 2g' - \Delta \tilde{\Omega} p', \quad (5)$$

где $p' = dp/d\phi$, $g' = dg/d\phi$ — производные по аргументу функций $p(\phi)$, $g(\phi)$. Разность гранд-потенциалов равна $\Delta \tilde{\Omega} = \tilde{G}^S - \tilde{G}^L - \tilde{\mu}^L(x_0 - x)$. С учетом замены (1) полный поток равен $J_D = -\alpha \nabla((1 - p)(\tilde{\mu}^L - \tilde{\mu}_0))$, что приводит к уравнению диффузии вида

$$(1 - p) \frac{\partial x}{\partial t} = -(x_0 - x) \frac{\partial p}{\partial t} + (1 - p) \alpha \nabla^2((1 - p)(\tilde{\mu}^L - \tilde{\mu}_0)). \quad (6)$$

Величины с тильдой ($\Delta \tilde{\Omega}$, $\tilde{G}^a$, $\tilde{\mu}$) в (5), (6) являются перенормированными величинами. Обычно диффузионные процессы являются более медленными, чем кинетические процессы на фронте, что дает оценку $\alpha \approx 10^{-2}$. Отметим, что выражение (6) разделяется на два вклада: фиковскую объемную диффузию ($J_D \propto \nabla \mu^L$) и вклад ($J_D \propto \Delta \mu \nabla p$), обуславливающий перенос примеси между фазами.

Для численного решения уравнения (6) использован явный конечно-разностный алгоритм в области $p(\phi) < 0.98$. При $p(\phi) \geq 0.98$ ввиду малой доли жидкой фазы полагалось, что она находится в равновесии с СФ, что соответствует $x = x_{1,2}$ (в зависимости от начальной концентрации раствора). Устойчивость алгоритма опре-

делялась эмпирически. Ограничение на шаг по времени составляет $\Delta t \leq 0.1141\Delta z^2$, где Δz — шаг по пространству.

Уравнение для фазового поля в системе (5) решалось неявно с помощью градиентно-устойчивого алгоритма. Численно исследовалась задача одномерного движения плоского фронта вдоль оси z . Область интегрирования включает пространственный интервал размером 100δ с разбиением на 1000 – 4000 пространственных шагов. В качестве граничных условий для фазового поля на концах интервала использованы однородные условия второго рода. Слева находится СФ ($\varphi = 1$), справа — раствор в ФПС с концентрацией $x(0, z)$. В качестве начальных условий использованы $x(0, z) = C_0 = \text{const}$ для концентрации в жидкой фазе и $\varphi_0(z) = \frac{1}{2}(1 - \tanh(z - z_0))$ для фазового поля.

Численные расчеты показали, что при начальной концентрации примеси жидкой фазы в интервале $x_1 < C_0 < x_2$ граница фаз в растворе начинает двигаться вправо до достижения состояния равновесия во всей области (рис. 2, *a, b*). Если $x_0 < C_0 < x_2$, то избыток примеси вытесняется в область жидкой фазы, при этом формируется выступ, движущийся перед фронтом (рис. 2, *a*). В противном случае, $x_1 < C_0 < x_0$, перед фронтом образуется провал. Примесь выкачивается из жидкой фазы для формирования СФ (рис. 2, *b*). При начальной концентрации раствора $C_0 < x_1$ или при $C_0 > x_2$ происходит процесс растворения СФ (фронт движется влево, рис. 2, *c, d*), поэтому концентрация раствора перед фронтом увеличивается почти до равновесной, что затрудняет процесс растворения СФ.

По результатам исследования можно сделать следующие выводы.

1. Движущей силой для обмена примесью на границе фаз служит отклонение химпотенциалов ФПС от равновесных значений.

2. Численное исследование изотермической одномерной модели показывает ее состоятельность и согласуется с ранее известными фактами.

3. Правильность замены (1) подтверждается отсутствием „нефизических“ численных решений для фазового поля (в виде ступеньки при $\varphi = 0.5$ [11]).

4. При наличии СФ движущие силы для миграции межфазной границы выражаются через химпотенциал ФПС. Поэтому все попытки интерполяции потенциалов Гиббса СФ потенциалами Гиббса ФПС будут неправомерны.

5. Модель может являться основой для компьютерного моделирования реальных материалов. Последнее актуально в связи с развитием компьютерных средств моделирования структурообразования процессов в неравновесных условиях, в том числе для изучения процессов стеклования [12].

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 25-22-20002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Hillert, *Phase equilibria, phase equilibria, phase diagrams and phase transformations. Their thermodynamic basis*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2008).
- [2] Д. Херлах, П. Галенко, Д. Холланд-Мориц, *Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов*, пер. с англ. Н.В. Худойкиной, под ред. П.К. Галенко (ИКИ, РХД, М.—Ижевск, 2010). [D. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz, *Metastable solids from undercooled melts* (Elsevier, Amsterdam, 2007)].
- [3] J. Liu, X. Wang, A.P. Singh, H. Xu, F. Kong, F. Yang, *Metals*, **11**, 2054 (2021). DOI: 10.3390/met11122054
- [4] H. Miura, *Phys. Rev. E*, **98**, 023311 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevE.98.023311
- [5] N. Provatas, K. Elder, *Phase-field methods in materials science and engineering* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- [6] <http://cpddb.nims.go.jp/cpddb/periodic.htm>
- [7] С.Г. Меньшикова, И.Г. Ширинкина, И.Г. Бродова, В.В. Бражкин, *Расплавы*, № 1, 18 (2019). DOI: 10.1134/S0235010619010110 [S.G. Menshikova, I.G. Shirinkina, I.G. Brodova, V.V. Brazhkin, *Russ. Metall.*, **2019**, 135 (2019). DOI: 10.1134/S0036029519020150].
- [8] В.Г. Лебедев, *Письма в ЖЭТФ*, **115** (4), 256 (2002). DOI: 10.31857/S1234567822040085 [V.G. Lebedev, *JETP Lett.*, **115** (4), 226 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022040075].
- [9] M.S. Park, S.L. Gibbons, R. Arroyave, *Acta Mater.*, **60**, 6278 (2012). DOI: 10.1016/j.actamat.2012.07.063
- [10] H. Miura, *Materialia*, **31**, 101860 (2023). DOI: 10.1016/j.mtl.2023.101860
- [11] С.А. Коробейников, В.Г. Лебедев, В.И. Ладьянов, *ЖТФ*, **94** (10), 1622 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58853.110-24 [S.A. Korobeynikov, V.G. Lebedev, V.I. Ladianov, *Tech. Phys.*, **69** (10), 1500 (2024)]. DOI: 10.61011/TP.2024.10.59352.110-24].
- [12] C.P. Royall, F. Turci, T. Speck, *J. Chem. Phys.*, **153**, 090901 (2020). DOI: 10.1063/5.0006998