1,2 В.Г. ЛЕБЕДЕВ

канд. физ.-мат. наук, доцент, ведущий научный сотрудник

¹ А.А. ЛЕБЕДЕВА

магистр, младший научный сотрудник

³ В.А. КОПЫТОВ

студент

- ¹ Удмуртский Федеральный Исследовательский Центр УрО РАН
- ² Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
- ³ Удмуртский государственный университет

МОДЕЛЬ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА ИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С УПРУГИМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ: АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ

В работе предложена термодинамически согласованная неизотермическая модель спинодального распада с учетом упругих напряжений. Модель рассмотрена на примере модельной системы, описываемой энергией Гинзбурга-Ландау. На основе свободной энергии Кана-Хилльярда для модели записан функционал энтропии, расширенный вкладом упругой энергии. Уравнения модели получены из условия роста энтропии в процессе релаксации. Для полученной совместной системы уравнений, описывающих перераспределение примеси, температуры и упругих деформаций в системе, исследованы начальные стадии спинодального распада. Из представленных графиков дисперсионной зависимости $\omega(\vec{k})$ следует, что область неустойчивости при различных температурах будет меняться, что соответствует известным на сегодняшний день эксперимендальным данным. Развиваемый подход может являться основой для дальнейшего развития модели и ее проверке на реальных материалах, в том числе расширению данного подхода на другие сильно неравновесные явления, связанные с закалкой и стеклованием.

Ключевые слова: спинодальный распад, уравнение Кана-Хилльярда, неравновесная релаксация.

^{1,2} V.G. LEBEDEV

Cand. of Phys.-Math. Sciences, Associate Professor, Leading Researcher

¹ A.A. LEBEDEVA

master, Junior Researcher

³ V.A. KOPYTOV

student

¹ Udmurt Federal Research Center Ural Branch of Russian Academy of Sciences

² Vereshchagin Institute for High Pressure Physics Russian Academy of Sciences

³ Udmurt State University

SPINODAL DECAY MODEL OF ISOTROPIC SOLID SOLUTIONS WITH ELASTIC STRESSES: ANALYSIS OF DISPERSION RELATIONS

A thermodynamically consistent non-isothermal model of spinodal decay with elastic stresses is proposed. The model is considered on the example of a model system described by the Ginzburg-Landau energy. On the basis of the Cahn-Hilliard free energy, the entropy functional is written for the model, expanded by the contribution of elastic energy. The model equations are derived from the entropy growth condition during relaxation. For the obtained joint system of equations describing the redistribution of impurity, temperature and elastic deformations in the system, the initial stages of spinodal decay are investigated. It follows from the presented graphs of the dispersion dependence that the instability region will change at different temperatures, which corresponds to the experimental data known to date. The developed approach can be the basis for further development of the model and its verification on real materials, including the extension of this approach to other highly nonequilibrium phenomena associated with quenching and vitrification.

Keywords: spinodal decay, Cahn-Hilliard equation, non-equilibrium relaxation.

DOI: 10.25791/pfim.05.2023.1275

Введение

Спинодальный распад, как самопроизвольное разделение конденсированных сред на области с разным составом примеси, неоднократно наблюдался на полимерных смесях [1], жидких растворах [2, 3] и металлических системах [4]. Теоретическое объяснение спинодального распада было дано Каном и Хилльярдом [5, 6], более подробно исследовано в работах [7-10]. На основании проведенных исследований получено, что дисперсионная зависимость $\omega(k)$ для уравнения Кана-Хилльярда [6]. в реальных системах [11, 12] редко подчиняется линейному закону. Причин такого поведения может быть несколько. В частности, известно, что линейное поведение дисперсионного соотношения на начальных стадиях спинодального распада более присуще системам с дальнодействием [10], а при наличии короткодействия проявляются нелинейные эффекты [13, 14].

Как альтернатива [15-21], показано, что источником нелинейности дисперсионного соотношения уравнения Кана-Хилльярда может быть локальная неравновесность процесса спинодального распада. Однако хорошо известно, что сама по себе локальная неравновесность не может являться единственной причиной других сильно-неравновесных процессов, таких как быстрые процессы затвердевания, закалка, аморфизация и стеклование. Можно надеяться, что понимание влияния сопутствующих факторов на неравновесный процесс спинодального рапада поможет в понимании влияния этих факторов и в других неравновесных процессах, отмечяенных выше. Так, к основной причине нелинейности дисперсионного соотношения относят температурные флуктуации, которые были введены в процесс спинодального распада в работах [7, 8]. Попытки построения неизотермической модели спинодального распада были сделаны в работах [22, 23], однако в обоих случаях качественного исследования динамики рассмотренных моделей не было выполнено. Согласованная неизотермическая постановка задачи предложена в работе [24], в которой показано, что влияние неизотермичности в уранении Кана-Хилльярда достаточно для появления нелинейного закона дисперсии.

Неоднородное распределение температуры само по себе сопряжено с рядом дополнительных процессов, которые могут влиять на спинодальный распад в неменьшей мере, чем сама температура. Так, еще в работе [25] была сделана попытка оценить влияние теплового расширения и упругих напряжений на спинодальный распад в твердых растворах. В данной работе предложено самосогласованное термодинамическое описание неизотермического спинодального распада в твердой фазе с учетом упругих напряжений и выполнен анализ дисперсионных соотношений начальных стадий распада для модельной системы с энергией Гинзбурга-Ландау.

Классический подход Кана-Хилльярда и его дальнейшее развитие

Идеология Кана-Хилльярда спинодального распада основана на выражении для модельной свободной энергии вида

$$F = \int \left(f(x(r,t)) + \frac{1}{2} \left(\nabla x \right)^2 \right) dV.$$
(1)

где величина $x(\vec{r},t)$ является локальным отклонением от среднего значения концентрации примесного компонента, f(x) – модельный потенциал с двумя минимумами

$$f(x) = \frac{1}{4} f_0 x^2 (1-x)^2.$$
 (2)

Динамика параметра порядка, которым в данном случае является концентрация, определяется уравнением Кана-Хилльярда

$$\frac{\partial x}{\partial t} = M_D \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta x} \right) = \nabla \left(D_0 \nabla x - \varepsilon^2 \nabla^3 x \right), \tag{3}$$

где M_D – транспортный коэффициент (мобильность), связанный с коэффициентом диффузии как $D_0 = M_D \partial^2 f(x) / \partial x^2$. Коэффициент ε^2 связан с поверхностной энергией границы областей с разными концентрациями, плотность свободной энергии $f(x(\vec{r},t))$ является равновесной энергией. Если $f(x(\vec{r},t))$ имеет единственный минимум, то уравнение (3) описывает обычную диффузию с характерным дисперсионным соотношением [5, 6]

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

между частотой ω и волновым числом \bar{k} , где вклад градиентного слагаемого (~ ϵ^2) предполагается малым по сравнению со вкладом от плотности свободной энергии ($|D_0| > M_D \epsilon^2$). В этом случае дисперсионное соотношение гарантирует затухание всех имеющихся в системе флуктуаций.

Спинодальный распад (разделение на области с разной концентрацией) происходит, когда f(x) имеет два минимума, аналогично выражению (2). Тогда в области между минимумами коэффициент диффузии $D_0 < 0$ и дисперсионное соотношение

$$\omega = k^2 \left(\left| D_0 \right| - M_D \varepsilon^2 k^2 \right)$$

указывает на важную стабилизирующую роль градиентного слагаемого, поскольку флуктуации с $k^2 < |D_0|/M_D \varepsilon^2$ являются неустойчивыми.

Развитием модели Кана-Хилльярда является LBM-модель [8], основанная на усредненной динамике структурного фактора $\hat{S}(\vec{k},t)$, который являющийся Фурье-преобразованием одновременной парной корреляционной функции $\hat{S}(\vec{r},t) = \langle x(\vec{r},t)x(0,t) \rangle$ по величине \vec{r} . Усредненный по по тепловому шуму $\xi(\vec{r},t)$ структурный фактор $\hat{S}(\vec{k},t)$ может быть получен из эксперимента, поскольку величина S(k,t) прямо пропорциональна интенсивности рентгеновского излучения с волновым вектором k. При определенных предположениях [8], Дж. Лангером были получены уравнение движения на эволюция структурного фактора, далее сопоставленные с экспериментами по рассеянию света в бинарных жидкостях [26]. Из-за того, что система переводилась в нестабильное состояние с помощью снятия давления, LBМ-модель хорошо описывает полученные структурные факторы, если учесть адиабатичность процесса [27]. Исключение составляют начальные моменты времени, когда теоретическая кривая запаздывает по сравнению с экспериментом. Несколько позже теория LBM была количественно подтверждена с помощью рассеяния рентгеновских лучей в Al^{0.62}Zn^{0.38} [28].

Несмотря на замечательные достижения LBM, окончательного ответа на вопрос, в чем физическая причина расхождения теоретических и экспериментальных данных по структурному фактору в начальные моменты времени в работе [27] не существует, поскольку LBM описывает динамику только структурного фактора, не рассматривая сам параметр порядка. В результате, LBM-подход является, в некотором смысле, тупиковым направлением, не позволяющим включать в модель другие процессы. Таким образом, оценка влияния различных факторов на процесс спинодального распада остается до сих пор актуальной.

Неизотермическая модель Кана-Хилльярда с учетом упругих деформаций

Неизотермическое расширение модели Кана-Хилльярда [24] было выполнено в предположении непрерывного изменения температуры и пренебрежении всеми сопутствующими эффектами. К последним можно отнести влияние броуновского движения в жидкостях и внутренних напряжений в твердых телах, обусловленных перераспределением примеси и флуктуациям темературы. В данной работе предполагается исследование спинодального распада в твердой фазе, сопровождающимся упругими деформациями. В целях простоты локально неравновесными эффектами тепловых и диффузионных процессов полностью пренебрегается. Такое приближение связано с тем, что, при таком предположении степень дисперсионного уравнения понижается и позволяет провести все вычисления аналитически. Далее, соответственно, полагается, что вклад в потенциал Гиббса системы ограничен объемным потенциалом твердой фазы, энергией границы между областями с разной концентрацией $x(\vec{r},t)$, а также вкладом упругой энергии. Поля температур и давления обозначим как $T(\vec{r},t)$ и $P(\vec{r},t)$.

Деформирование изотропной среды

Описание термодинамика однородного и изотропного твердого раствора основана на знании мольных потенциалов Гиббса, через которые определяются объемные плотности потенциала Гиббса как nG(x,T), где G(x,T) – мольный потенциал Гиббса [1], а количество вещества *n* в единице объема равно $n = \rho/\mu_0$, где $\rho(x,T,P)$ – плотность вещества при заданной концентрации примеси, температуре и давлении, $\mu_0(x)$ – молярная масса раствора. Через потенциал Гиббса выражаются и остальные термодинамические потенциалы, например, объемные плотности энтальпии nH(x,T) и энтропии – $nG_r(x,T)$, где

$$H(x,T) = G(x,T) - TG_{T}(x,T)$$

является мольной энтальпией, $G_T \equiv \partial G / \partial T$ – производная по температуре от мольной плотности потенциала Гиббса.

При неоднородном изменении температуры твердого раствора постоянного состава в кристаллической решетке раствора возникают деформации, описываемые вектором смещения $\vec{u}(\vec{r},t)$, с компонентами вектора в некоторой декартовой системе координат $u_i(\vec{r},t)$. Тензор деформации

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$
(3)

определяет напряжения в твердой фазе через тензор напряжений

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E_0}{\partial u_{ij}}.$$
(4)

Объемная плотность упругой энергии в однородной среде обычно записывается в виде [2]:

$$E_0 = \frac{1}{2} K_0 \left(\nabla \cdot \vec{u} \right)^2 + \lambda \overline{u}_{ij}^2, \tag{5}$$

где она представлена через вклады всестороннего сжатия (растяжения), выраженного дивергенцией $(\nabla \cdot \vec{u})$ и девиатора

$$\overline{u}_{ij} = u_{ij} - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \vec{u}) \delta_{ij},$$

являющегося бесследовой частью тензора деформации (3). В выражении (3) величина K_0 – модуль всестороннего сжатия, λ – модуль сдвига. Величины K_0 и λ могут быть выражены через модуль Юнга *E* и коэффициент Пуассона σ с помощью соотношений [2]:

$$K_0 = \frac{E}{3(1-2\sigma)}, \quad \lambda = \frac{E}{2(1+\sigma)}.$$
(6)

Считая твердую фазу, в целях простоты, изотропной, будем полагать упругие параметры K_0 и λ (или эквивалентно E, σ) константами, не зависящими от температуры. Однако выражение (5) не актуально для среды переменного состава. Действительно, локальное давление в точке со смещением $\vec{u}(\vec{r},t)$ равно [2]:

$$p = -K_0 \left(\nabla \cdot \vec{u} \right).$$

Из-за неоднородности состава раствора, количество вещества n будет занимать объем $n\Omega$, где

$$\Omega = (1 - x)\Omega_A + x\Omega_B = \Omega_A + x\Delta\Omega,$$

 Ω_A – мольный объем компонента A, Ω_B – мольный объем компонента B, разность их объемов $\Delta\Omega = \Omega_B - \Omega_A$, x – мольная доля компонента B в растворе. Работа сил давления [3, 4] будет равна

$$A = p\Delta V = -K_0 \Omega n \left(\nabla \cdot \vec{u} \right),$$

что физически эквивалентно выражению $K_0 (\nabla \cdot \vec{u})^2 / 2$ если учесть изменение количества вещества в единице объема *n* и его состава *x*. С учетом этого обстоятельства в энергии E_0 (5) заменим

$$\frac{1}{2}K_0\left(\nabla\cdot\vec{u}\right)^2 \to -K_0\Omega n\left(\nabla\cdot\vec{u}\right). \tag{7}$$

Тогда вместо выражения (5) приходим к упругой энергии вида:

$$E_e = \lambda \overline{u}_{ij}^2 - K_0 \Omega n \left(\nabla \cdot \vec{u} \right), \tag{8}$$

В качестве управляющего функционала неизотермической системы выберем полную энтропию системы, учитывающую кроме равновесного потенциала Гиббса вклад корреляций состава и упругого деформирования:

$$S = -\int \left(n \left(G_T - \frac{1}{T_0} K_0 \Omega \right) + \frac{n}{2T_0} \varepsilon^2 \left(\nabla x \right)^2 + \frac{E_e}{2T_0} \right) dV, \qquad (9)$$

где T_0 – некоторая начальная температура раствора, при которой раствор находился в равновесии, имея плотность вещества $n(T_0) = n_0$ и мольный объем $\Omega(T_0)$ $= \Omega_0$, такие, что $n_0\Omega_0 = 1$. Текущая (мгновенная) температура $T(\vec{r},t)$ предполагает, что раствор находится ниже температуры T_c , соответствующей границе спинодали при заданной средней концентрации раствора. Величина ε^2 – параметр модели, пропорциональный квадрату корреляционной длины системы. Смысл разности $G_T - K_0 \Omega/T_0$ состоит в том, что из вклада потенциала Гиббса удаляется вклад упругой энергии, далее учитываемой явно, как $E_e/2T_0$.

Для качественного изучения влияния температуры и напряжений выберем объемную плотность энергии Гиббса в виде модельного потенциала Гинзбурга-Ландау [29]

$$G(T,x) = f_0 \left(\left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) (x - x_c)^2 + B_0 (x - x_c)^4 \right).$$
(10)

В качестве параметров потенциала Гиббса принято $f_0 = 1,88 \times 10^4 \, \text{Дж/см}, B_0 = 0,45, x_c = 0,5, T_c = 1400 \, \text{K},$ выбранных из соображений наглядности. Соответствующие графики энергии Гиббса при различных температурах представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что по мере уменьшения температуры, потенциал Гиббса првращается из функции, выпклой вниз,



Рис. 1. Зависимость энергии Гинзбурга–Ландау (10) от концентрации примеси х при различных температурах Т

в потенциал, выпуклый вверх. В силу симметрии потенциала по концентрации бинодаль и спинодаль модельной системы определяются условиями

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_T = 0.$$

Графики бинодали и спинодали представлены на рис. 2.

Законы сохранения

Сохранение вещества, примеси и тепла в системе требуют выполнения дифференциальных законов сохранения. В неподвижной системе отсчета (системе отсчета Эйлера [30]), при заданной скорости конвективного переноса $\vec{V} = \vec{u}$, определяемой скоростью деформации среды, запишем их как:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \left(n\vec{V} \right), \quad \frac{\partial \left(nx \right)}{\partial t} = -\nabla \left(xn\vec{V} + J_D \right),$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \left(Hn\vec{V} + J_T \right).$$
(11)

Величины J_D и J_T в выражении (11) являются, соответственно, диффузионным и тепловым потоком. В системе отсчета, движущейся вместе с полем \vec{V} (описание Лагранжа [30]) эти же законы сохранения могут быть записаны как

$$\dot{n} = -n \left(\nabla \cdot \vec{V} \right), \quad n \dot{x} = - \left(\nabla \cdot J_D \right), \quad n \dot{H} = - \left(\nabla \cdot J_T \right), \quad (12)$$

где под точкой (\dot{n}) понимается полная (субстанциональная) производная, например:

$$\dot{n} = \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla n. \tag{13}$$

Подставляя энтальпию $H = G - TG_T$ в (11), закон сохранения энтальпии (11) можно переписать в виде

$$nG_{TT}\dot{T} = \frac{1}{T} \Big(\nabla \cdot \vec{J}_T + n \big(\mu - T \mu_T \big) \dot{x} \Big), \tag{14}$$

где химический потенциал и его производная по температуре определены как

$$\boldsymbol{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_T, \quad \boldsymbol{\mu}_T = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial T}\right)_T.$$

Поскольку теплоемкость при постоянном давлении равна $C_p = -nTG_{TT}\dot{T}$, соотношение (14) приводит к уравнению теплопроводности вида:

$$C_p \dot{T} = \nabla \cdot \vec{J}_T + (\mu - T\mu_T) n\dot{x}.$$
⁽¹⁵⁾

Полученное уравнение (15) полностью совпадает с уравнение теплопроводности в работе [24], в которой влиянием упругости пренебрегалось.

Уравнения релаксации

Дифференцируя энтропию (9) по времени, с помощью соотношений (12), (14) находим

$$\frac{dS}{dt} = -\int \left(J_D \cdot \left[\frac{1}{T_0} \nabla \tilde{\mu} \right] - J_T \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right) dV + \\
+ \frac{1}{2T_0} \int \dot{u}_i \nabla_j (2\lambda \tilde{u}_{ij} + K_0 n \Omega \delta_{ij} [\nabla \cdot \vec{u} + 1] - \\
- \delta_{ij} n \varepsilon^2 (\nabla x)^2 - 2\delta_{ij} T_0 n G_T) dV.$$
(16)

где δ_{ij} – символ Кронекера, оператор $\nabla_j \equiv \partial / \partial x_j$, и по повторяющимся индексам подразумевается

Рис. 2. Бинодаль и спинодаль потенциала Гинзбурга-Ландау (10)



суммирование. Эффективный химический потенциал единицы объема µ определен как

$$\tilde{\mu} = \frac{T_0}{T} \mu - \left(\frac{1}{2} K_0 \Delta \Omega \left(\nabla \cdot \vec{u}\right) + \frac{1}{n} \varepsilon^2 \nabla \left(n \nabla x\right)\right).$$
(17)

Эффективный химический потенциал (17) отличается от эффективного потенциала в работе [24] вкладом относительного изменения объема ($\nabla \cdot \vec{u}$). Отличие также состоит в появлении плотности количества вещества *n*, которая входит в эффективный потенциал в виде отношения, что соответствует интенсивной природе химического потенциала.

Из условия неотрицательности изменения энтропии в процессах релаксации $(dS / dt \ge 0)$, пользуясь имеющимся произволом в определении потоков [17], и выделяя полные квадраты в (16), находим выражения для потоков:

$$J_T = M_T \nabla \left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{M_T}{T^2} \nabla T = -\lambda_0 \nabla T, \qquad (18)$$

где $\lambda_{_0}-$ коэффициент температуропроводности раствора, и

$$J_D = -M_D \nabla \tilde{\mu}. \tag{19}$$

Величины $M_{_D} > 0, M_{_T} > 0$ - положительные мобильности потоков.

Кроме потоков, неотрицательность энтропии (16) определяет скорость смещений среды при деформации:

$$\dot{u}_{i} = M_{u} (\nabla_{i} (K_{0} n \Omega (\nabla \cdot \vec{u})) + 2\lambda \nabla_{j} \tilde{u}_{ij} + \nabla_{i} \times (K_{0} n \Omega \delta_{ij} - n \varepsilon^{2} (\nabla x)^{2} - 2T_{0} n G_{T})).$$

$$(20)$$

Из-за наличия производной по времени в уравнении (20) можно говорить о вязко-упругой реологии модели с коэффициентом трения $\gamma = (M_u)^{-1}$. Полагая, что скорость процессов релаксации упругих напряжений в сплошной среде существенно превышает характерные скорости изменения тепловых и диффузионных явлений, используем предел $M_u \to \infty$ ($\gamma \to \infty$). Устремляя $\gamma \to \infty$ в уравнении (20), находим, что в таком пределе уравнение (20) можно рассматривать как стационарное:

$$\nabla_{i}\left(\left(n\Omega+2\frac{1-2\sigma}{1+\sigma}\right)\left(\nabla\cdot\vec{u}\right)\right)-\frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)}\left[\nabla\times\left[\nabla\times\vec{u}\right]\right]=$$

$$=\nabla_{i}\left(\frac{6(1-2\sigma)}{E}\left(n\varepsilon^{2}\left(\nabla x\right)^{2}+T_{0}nG_{T}\right)-n\Omega\right).$$
(21)

и пренебречь скоростью смещения при деформации в законах сохранения тепла и примеси (12). Обозначение $\begin{bmatrix} \vec{a} \times \vec{b} \end{bmatrix}$ в выражении (21) соответствует векторному произведению векторов \vec{a} и \vec{b} .

Предельные соотношения

Отдельно остановимся на законе сохранения вещества из системы уравнений (12). Поскольку изменение количества вещества в единице объема полагается малым по сравнению с равновесным значением ($\delta n << n$), в определении субстанциональной производной (13) будет входить величина второго порядка малости *и* δn , которой можно пренебречь по сравнению с остальными слагаемыми. К последним относится выражение $\dot{n} = -n\nabla \dot{u}$, в котором \dot{n} следует понимать уже не как субстанциональную, а как частную производную по времени. Поэтому интегрируя по малому промежутку времени, находим:

$$\delta n = -n\nabla u,\tag{22}$$

В этом случае все субстанциональные производные в эволюционных уравнениях тоже сводятся к частной производной по времени.

Тогда относительно вида уравнения (21) отметим, что, во-первых, в предельном случае малых отклонений температуры от равновесной T_0 , величины деформации малы (|u| <<1) и $n\Omega \approx 1$, так, что

$$n\Omega + 2\frac{1-2\sigma}{1+\sigma} \approx \frac{3(1-\sigma)}{1+\sigma}.$$

Во-вторых, считая состав раствора однородным и пренебрегая корреляциями концентрации примеси будем полагать ε В-третьих, относительное изменение объема для источника – $\nabla(n\Omega)$, при деформации однородного твердого раствора определяется неоднородностью температуры [31]

$$\nabla u = \alpha (T - T_0).$$

Тогда пренебрегая изменением концентрации и используя (22), имеем

$$\begin{split} &-\nabla \left(n\Omega \right) \approx -\nabla (\left(n_{_{0}} + \delta n + \ldots \right) \Omega_{_{0}}) \approx -\nabla \left(\Omega_{_{0}} \delta n \right) \approx \\ &\approx \nabla \left(n_{_{0}} \Omega_{_{0}} \nabla u \right) = \nabla \left(\nabla u \right) = \alpha \nabla (T - T_{_{0}}) = \alpha \nabla T, \end{split}$$

где $\alpha \approx 10^{\text{-5}}$ 1/K — коэффициент теплового расширения.

Кроме того, пренебрегая изменением термодинамического состояния вещества, и используя определение объемной плотности энтропии $S = -TG_{\tau}$, на основе соотношения [31]

$$S(T,u) = S_0(T) + K_0 \alpha (\nabla \cdot u),$$

где $S_0(T)$ содержит только температурный вклад, можно записать

$$-6\frac{1-2\sigma}{E}\nabla(T_0n_0G_T) \approx 6\frac{1-2\sigma}{E}\nabla(T_0S(T_0,u)) =$$
$$= 6\frac{1-2\sigma}{E}\nabla(T_0(S(T_0)+K_0\alpha(\nabla \cdot u))) =$$
$$= 6\frac{1-2\sigma}{E}\alpha^2K_0T_0\nabla T = 2\alpha^2T_0\nabla T \ll \alpha\nabla T.$$

Такие оценки показывают, что источниками $\sim 1/E$ в уравнении (21) при малых изменениях температуры можно полностью пренебречь по сравнению с первым слагаемым в правой части уравнения (21). В результате, уравнение (21), в случае малых отклонений температуры от T_0 , сведется к стандартному уравнению линейной термоупругости [30]:

$$3\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\nabla_{i}\left(\nabla\cdot\vec{u}\right) - \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)}\left[\nabla\times\left[\nabla\times\vec{u}\right]\right] = \alpha\nabla_{i}T.$$
 (23)

Появление последнего уравнения говорит о том, что выражение (21) имеет вполне осмысленный предел и способно описывать деформацию среды в неравновесных условиях.

В результате приходим к системе уравнений, описывающих диссипативную динамику спинодального распада в твердых растворах, а именно:

- изменение плотности вещества определяется уравнением (22);
- динамика концентрации примеси подчиняется уравнениям:

$$n\frac{\partial x}{\partial t} = \nabla \left(M_D \nabla \tilde{\mu} \right). \tag{24}$$

 распределение температуры, кроме тепловой диффузии, зависит также от изменения состава:

$$C_{p}\dot{T} = \nabla \left(\lambda_{0}\nabla T\right) + T^{2} \left(\frac{\mu}{T}\right)_{T} n\dot{x}, \qquad (25)$$

где обозначено

 $\left(\frac{\mu}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T}\right)_{T=const}.$

 причиной деформации упругой среды, кроме неоднородного распределения температуры, является изменение термодинамического потенциала и корреляции состава, входящих в источник в уравнении (21).

Начальные стадии неизотермического спинодального распада

Будем 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 и производными от химпотенциала $\partial \mu / \partial x$, $\partial (\mu/T) / \partial T$. Представляя мгновенные значения концентрации и температуры как отклонения от средних значений, запишем:

$$x = \overline{x} + \delta x, \quad T = \overline{T} + \delta T, \quad n = n_0 + \delta n,$$
 (26)

при этом вектор деформации будем считать малым сам по себе $|u| \ll 1$.

Вводя коэффициент температуропроводности $a = \kappa/C_p$ и коэфициент диффузии D_0 , равный $D_0 = M_D \mu_x/n_0$, где $\mu_x = \partial \mu/\partial x$, перепишем уравнения (21), (25), (26) в линеаризованном виде как:

$$3\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\nabla(\nabla\cdot\vec{u}) - \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)}\left[\nabla\times\left[\nabla\times\vec{u}\right]\right] = = -\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}\nabla\delta x + \nabla\left(\nabla\cdot\vec{u}\right) + \frac{6(1-2\sigma)}{E\Omega_0}T_0 \times \times\left(\overline{G}_{TT}\nabla\delta T + \overline{\mu}_T\nabla\delta x - G_T\nabla\left(\nabla\cdot\vec{u}\right)\right).$$

$$\delta \dot{T} = a \nabla^2 \delta T + \frac{\overline{T}^2}{C_P} \left(\frac{\overline{\mu}}{T}\right)_T n_0 \delta \dot{x}, \qquad (27)$$

$$\begin{split} \delta \dot{x} &= - \left| D_0 \right| \frac{T_0}{T} \nabla^2 \delta x - \left| \frac{D_0}{\overline{\mu}_x} \right| \times \\ \times \left(T_0 \left(\frac{\overline{\mu}}{T} \right)_T \nabla^2 \delta T + \frac{1}{2} K_0 \Delta \Omega \nabla^2 \left(\nabla \cdot \vec{u} \right) + \varepsilon^2 \nabla^4 \delta x \right) \end{split}$$

где предполагается, что начальная концентрация x_0 и температура *T* соответствуют области спинодали потенциала Гиббса G(x,T), т.е. при заданном x_0

 $\overline{T} < T_c(x_0).$

Фурье-анализ начальных стадий

Рассмотрим трехмерную задачу спинодального распада в неограниченной области с пространственным радиус-вектором \vec{r} . Предполагая малость отклонений концентрации, температуры и деформаций от их средних значений, Фурье-компоненты отклонений могут быть выбраны как

$$\begin{pmatrix} \delta x \\ \delta T \\ u \end{pmatrix} = \sum_{\bar{q}} \begin{pmatrix} \delta x_{\bar{q}} \\ \delta T_{\bar{q}} \\ u_{\bar{q}} \end{pmatrix} e^{\omega t + i\bar{q}\bar{r}},$$
 (28)

где величина ω является частотой фурье–гармоники с волновым вектором \vec{q} .

При таком выборе выражения с дивергенцией и ротором деформаций сводятся к определению продольной и поперечной компонент вектора $U_{\vec{q}}$ по отношению к волновому вектору \vec{q} .

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{u}) \Rightarrow -\vec{q} \left(\vec{q} \cdot \vec{u}_k \right), \left[\nabla \times \left[\nabla \times \vec{u} \right] \right] \Rightarrow -\vec{q} \left(\vec{q} \cdot \vec{u}_k \right) + q^2 \vec{u}_k.$$
(29)

В частности видно, что умножение $\left[\nabla \times \left[\nabla \times \vec{u} \right] \right]$ на ∇ дает тождественный ноль.

Подставляя (29) в первое из уравнений (27) и, умножая его на \vec{q} , получаем величину, непосредственно входящую во второе из уравнений (27), что просто переопределяет в нем коэффициенты при фурье-компонентах диффузии и температуры. Действительно, из первого уравнения (27) находим:

$$\nabla^{2} \left(\nabla \cdot \vec{u} \right) \Rightarrow -q^{2} \frac{(1+\sigma)}{2 \left(1 + \frac{3T_{0} \left(1 + \sigma \right)}{E \Omega_{0}} \overline{G}_{T} \right)} \times \left(\frac{6T_{0}}{E \Omega_{0}} \left(\overline{G}_{TT} \delta T_{k} + \overline{\mu}_{T} \delta x_{k} \right) - \frac{\Delta \Omega}{\Omega_{0} (1-2\sigma)} \delta x_{k} \right) = -q^{2} f.$$

$$(30)$$

Подстановка фурье-разложения (27) и выражения (30) в оставшиеся уравнения (27) приводит к соотношениям

$$\omega \delta T_q = -aq^2 \delta T_q + \omega \frac{\overline{T}^2}{C_p} \left(\frac{\overline{\mu}}{T}\right)_T \delta \dot{x}_q, \qquad (31)$$

$$\omega \delta x_{q} = q^{2} \left| D_{0} \right| \frac{T_{0}}{T} \delta x_{q} + q^{2} \left| \frac{D_{0}}{\overline{\mu}_{x}} \right| \times \left(T_{0} \left(\frac{\overline{\mu}}{T} \right)_{T} \nabla^{2} \delta T + \frac{1}{2} K_{0} \Delta \Omega f - \varepsilon^{2} q^{2} \delta x_{q} \right).$$
(32)

После масштабных преобразований волнового числа и частоты

$$q^2 \rightarrow q^2 \frac{T_0}{\overline{T}} \frac{|\mu_x|}{\epsilon^2}, \quad \omega \rightarrow \frac{T_0 |D_0 \mu_x|}{\overline{T} \epsilon^2} \Omega.$$

а также обозначая $\tau = |D_0|/a$, получаем характеристическое уравнение

$$\tau \Omega^2 + \Omega q^2 C_1 - C_0 = 0, \tag{33}$$

где

$$C_0 = \frac{T_0}{\overline{T}} \left(1 - q^2 \right) q^2 + \frac{K_0 \Delta \Omega (1 + \sigma) \left(6T_0 \mu_T (2\sigma - 1) + E \Delta \Omega \right)}{4 \left(E \Omega_0 + 3T_0 (1 + \sigma) \right) \mu_x (2\sigma - 1)},$$

$$C_{1} = q^{2} \left(1 - \tau \frac{T_{0}}{\overline{T}} \left(1 - q^{2} \right) - \frac{K_{0} \Delta \Omega (1 + \sigma) \left(6T_{0} \mu_{T} (2\sigma - 1) + E \Delta \Omega \right)}{4 \left(E \Omega_{0} + 3T_{0} (1 + \sigma) \right) \mu_{x} (2\sigma - 1)} - \frac{3T_{0} K_{0} \Delta \Omega G_{TT} (1 + \sigma) \left(\overline{T} \mu_{T} - \mu \right)}{2a C_{P} \left(E \Omega_{0} + 3T_{0} (1 + \sigma) \right)} \right),$$

где все величины вычислены при средней температуре \overline{T} . Из решения квадратного уравнения (33) находятся дисперсионные зависимости $\omega(q)$, определяющие неустойчивость, связанную с расслоением по концентрациям. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3-6. При $K_0 \rightarrow 0$ переходят в неизотермическое обобщение модели Кана-Хилльярда, а при $\tau \rightarrow 0$ имеем известный классический предел. Соответственно, для сравнения на рис. 3–6 приведены дисперсионные соотношения этих двух предельных случаев.

Для расчетов были использованы следующие (безразмерные, кроме температуры) значения параметров: начальная концентрация раствора $x_0 = 0,25$,



Рис. 3. Дисперсионная зависимость при T=300 К

начальная температура раствора $T_0 = 1410 \ K$, параметр $\varepsilon = 6,2 \times 10^{-4}$, коэффициент диффузии $D_0 = 5,5 \times 10^{-7}$, коэффициент температуропроводности $a = 2,2 \times 10^{-4}$, теплоемкость $C_p = 10$. Для упругих параметоров принято $\Delta\Omega/\Omega_0 = 0,05$, E = 1, $K_0 = 1,5 \times 10^7$.

Из графиков на рис. 3-6 видно, что дисперсионные зависимости между изотермической и неизотермической моделями Кана-Хилльярда отличаются лишь качественно, приводя к различным характерным временам роста возмущений. В то же время наличие упругих напряжений меняет зависимость качественно: при разных температурах \overline{T} график дисперсии смещается относительно двух остальных моделей, что согласуется с изменением пространственных масштабов неустойчивости на экспериментах.

Заключение и выводы

В работе получено неизотермическое обобщение модели Кана-Хилльярда спинодального распада с учетом упругих напряжений. Из анализа ранних стадий спинодального распада следует, что влияние температурного поля не сводится просто к учету случайных сил, как это сделано в работах [8, 27], но природа взаимодействия температуры и спинодального распада гораздо сложнее, поскольку проявляется на вторичных эффектах типа внутренних напряжений (или броуновского движения в жидкой фазе).

Полученные дисперсионные соотношения показывают,что классическое уравнение Кана-Хилльярда может использоваться для описания и моделирования спинодального распада в материалах, обладающих большой температуропроводностью или теплоемкостью, либо при малом изменении $\Delta\Omega/\Omega_0 \ll 1$, как это видно из рассмотренной модели. В остальных случаях анализ экспериментальных данных должен проводиться на основе решения совместной задачи для примеси, температуры, фазовых переходов, внутренних напряжений и прочих сопутствующих явлений.

В данной работе рассмотрена модельная задача о влиянии упругих напряжений на спинодальный распад. Эта задача является первой в цикле исследований, предполагая в перспективе перенос модели на реальные материалы (в частности, Al-Zn), построение динамики структурного фактора и численное моделирование полученных уравнений для сравнения с экспериментальными результатами. В более отдаленной перспективе можно говорить о фазовополевой модели совместного процесса быстрого затвердевания и спинодального распада, об описании процессов закалки и стеклования с учетом внутренних напряжений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке по проекту РНФ № 23-22-00168.

Список литературы (References)

1. Jinnai H., Hashimoto T., Lee D., Chen S.-H. Morphological Characterization of Bicontinuous Phase-Separated Polymer Blends and One-Phase



Рис. 4. Дисперсионная зависимость при T=500 К



Рис. 5. Дисперсионная зависимость при *T*=900 К

Microemulsions // Macromolecules. 1997. Vol. 30. Iss. 1. Pp. 130–136. https://doi.org/10.1021/ ma960486x

- Mallamace F., Micali N., Trusso S. A light scattering study of spinodal decomposition in systems containing surfactant molecules // Journal of Physics: Condensed Matter. 1996. Vol. 8. A81. https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/25A/007
- Бункин Н.Ф., Лобеев А.В., Ляхов Г.А. Исследование спинодального распада в расслаивающихся растворах лазерными методами // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. С. 1069–1085. https:// doi.org/10.3367/UFNr.0167.199710c.1069 [Bunkin N.F., Lobeev A.V., Lyakhov G.A. Issledovanie spinodalnogo raspada v rasslaivayushchikhsya rastvorakh lazernymi metodami [Study of spinodal



Рис. 6. Дисперсионная зависимость при T=1100K

decomposition in stratifying solutions using laser methods]. Uspekhi fizicheskikh nauk [Advances in Physical Sciences]. 1997. Vol. 167. Pp. 1069–1085. https://doi.org/10.3367/UFNr.0167.199710c.1069].

- Mainville J., Yang Y.S., Elder K.R., Sutton M., Ludwig K.F., Jr., and Stephenson G.B. X-ray Scattering Study of Early Stage Spinodal Decomposition in Al0.62Zn0.38 // Physical Review Letters. 1997. Vol. 78. Iss. 14. Pp. 2787–2790. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2787
- Cahn J.W., Hilliard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // The Journal of Chemical Physics. 1958. Vol. 28. Pp. 258–267. http://dx.doi.org/10.1063/1.1744102
- Cahn J.W. On spinodal decomposition // Acta Metallurgica. 1961. Vol. 9. Pp. 795–801. https://doi. org/10.1016/0001-6160(61)90182-1
- Cook H.E. Brownian motion in spinodal decomposition // Acta Metallurgica. 1970. Vol. 18. Iss. 3. Pp. 297–306. https://doi. org/10.1016/0001-6160(70)90144-6
- Langer J.S., Bar-on M., Miller H.D. New computational method in the theory of spinodal decomposition // Physical Review A. 1975. Vol. 11. 4. Pp. 1417–1429. https://doi.org/10.1103/ PhysRevA.11.1417
- Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // Успехи физических наук. 1979. Т. 128. С. 193–231. https://doi.org/10.3367/ UFNr.0128.197906a.0193 [Skripov V.P., Skripov A.V. Spinodalnyy raspad (Fazovyy perekhod s uchastiem neustoychivykh sostoyaniy) [Spinodal decomposition (Phase transition involving unstable states)]. Uspekhi fizicheskikh nauk [Advances in Physical Sciences]. 1979. Vol. 128. Pp. 193–231. https://doi.org/10.3367/UFNr.0128.197906a. 0193].
- Binder K., Fratzl P., Spinodal Decomposition // in Phase transformations in materials, Ed. G. Kostorz, Wiley, Weinlieim, 2001. 409 p.
- Andreev N.S., Boiko G.G., Bokov N.A. Small-angle scattering and scattering of visible light by sodiumsilicate glasses at phase separation // Journal of Non-Crystalline Solids. 1970. Vol. 5. Pp. 41–54. https://doi.org/10.1016/0022-3093(70)90195-X
- Andreev N.S., Porai-Koshits E.A. Small-Angle X-Ray Scattering and Scattering of Visible Light by Phase-Separated Glasses // Discussions of the Faraday Society. 1970. Vol. 50. Pp. 135–144. https:// doi.org/10.1039/DF9705000135
- Binder K. Nucleation barriers, spinodal, and the Ginzburg criterion // Physucal Review A. 1984. Vol. 29. Pp. 341–349. https://doi.org/10.1103/ PhysRevA.29.341

- Laradji M., Grant M., Zuckermann M.J., Klein W. Dynamics of first-order transitions in twodimensional systems with long-range interactions // Physical Review B. 1990. Vol. 41. Pp. 4646–4652. https://doi.org/10.1103/physrevb.41.4646
- Galenko P.K., Danilov D.A. Hyperbolic selfconsistent problem of heat transfer in rapid solidification of supercooled liquid // Physics Letters A. 2000. Vol. 278. Iss. 3. Pp. 129–138. https://doi. org/10.1016/S0375-9601(00)00772-6
- Galenko P. Phase-field model with relaxation of the diffusion flux in nonequilibrium solidification of a binary system // Physics Letters A. 2001. Vol. 287. Pp. 190–197. https://doi.org/0.1016/ S0375-9601(01)00489-3
- Galenko P., Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformations in nonequilibrium systems // Physical Review E. 2005. Vol. 71. P. 046125. https:// doi.org/10.1103/PhysRevE.71.046125
- Galenko P., Jou D. Kinetic Contribution to the Fast Spinodal Decomposition Controlled by Diffusion // Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 2009. Vol. 388. Pp. 3113–3123. http:// dx.doi.org/10.1016/j.physa.2009.04.003
- Galenko P., Lebedev V. Analysis of the dispersion relation in spinodal decomposition of a binary system // Philosophical Magazine Letters. 2007. Vol. 87. Iss. 11. Pp. 821–827. https://doi. org/10.1080/09500830701395127
- 20. Галенко П.К., Лебедев В.Г. Экспериментальный тест для гиперболической модели спинодального распада в бинарной системе // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 7. С. 525–529. [Galenko P.K., Lebedev V.G. Eksperimentalnyy test dlya giperbolicheskoy modeli spinodalnogo raspada v binarnoy sisteme [Experimental test for the hyperbolic model of spinodal decay in a binary system]. Pisma v ZhETF [Letters to JETP]. 2007. Vol. 86. No. 7. Pp. 525–529.]
- Lecoq N., Zapolsky H., Galenko P. Evolution of the structure factor in a hyperbolic model of spinodal decomposition // The European Physical Journal Special Topics. 2009. Vol. 177. Pp. 165–175. https:// doi.org/10.1140/epjst/e2009-01173-8
- 22. Alt H.W., Pawlow I. A mathematical model of dynamics of non-isothermal phase separation // Physica D. 1992. Vol. 59. Pp. 389–416. https://doi. org/10.1016/0167-2789(92)90078-2
- 23. Miranville A., Schimperna G. Nonisothermal phase separation based on a microforce balance // Discrete and Continuous Dynamical Systems B. 2005. Vol. 5. No. 3. Pp. 753–768. https://doi.org/10.3934/dcdsb.2005.5.753
- 24. Лебедев В.Г., Галенко П.К. О влиянии неизотермичности на ранние стадии спинодального

распада // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2019. Т. 156. Вып. 1 (7). С. 105– 117. https://doi.org/10.1134/S0044451019070113 [Lebedev V.G., Galenko P.K. O vliyanii neizotermichnosti na rannie stadii cpinodalnogo raspada [On the influence of non-isothermality on the early stages of spinodal decomposition]. Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physics]. 2019. Vol. 156. Iss. 1 (7). Pp. 105–117. https://doi.org/10.1134/ S0044451019070113]

- Huston E.L., Cahn J.W., Hilliard J.E. Spinodal decomposition during continuous cooling // Acta Metallurgica. 1966. Vol. 14. Iss. 9. Pp. 1053–1062. https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90193-3
- Bailey A.E., Canell D.S. Spinodal decomposition in a binary fluid // Physical Review Letters. 1993. Vol. 70. Iss. 14. Pp. 2110–2113. https://doi.org/10.1103/ PhysRevLett.70.2110
- Donley J.P., Langer J.S. New computational method in the theory of spinodal decomposition // Physical Review A. 1975. Vol. 11. Iss. 4. Pp. 1417–1429. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.11.1417

- Mainville J., Yang Y.S., Elder K.R., Sutton M., Ludwig K.F., Stephenson G.B. X-ray Scattering Study of Early Stage Spinodal Decomposition in Al0.62Zn0.38 // Physical Review Letters. 1997. Vol. 78. Pp. 2787-2790.
- Фельдман Э.П., Стефанович Л.И. Кинетика спинодального распада стекол // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1990. Т. 98. С. 1695–1704 [Feldman E.P., Stefanovich L.I. Kinetika spinodalnogo raspada stekol [Kinetics of spinodal decomposition of glasses]. Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physics]. 1990. Vol. 98. Pp. 1695–1704].
- Дымников В.П. Избранные главы гидродинамики. М.: ИВМ РАН, 1998. 97 с. [Dymnikov V.P. Izbrannye glavy gidrodinamiki [Selected chapters of fluid dynamics]. М.: INM RAS, 1998. 97 р.]
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. M.: Наука, 1987. 248 с. [Landau L.D., Lifshits Ye.M. Teoriya uprugosti [Elasticity theory]. M.: Nauka [Moscow: Publishing House «Science»]. 1987. 248 p.]

Сведения об авторах

^{1,2} Лебедев Владимир Геннадьевич, канд. физ.-мат. наук, доцент, ведущий научный сотрудник

- ¹ Лебедева Алла Анатольевна, магистр, младший научный сотрудник
- ³ Копытов Виталий Александрович, студент
- ¹ Удмуртский Федеральный Исследовательский Центр УрО РАН
- 426067, Российская Федерация, Ижевск ул. Т. Барамзиной, 34
- ² Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
- 142190, Российская Федерация, Троицк, Москва, Калужское шоссе, 14
- ³ Удмуртский государственный университет
- 426034, Российская Федерация, Ижевск, ул. Университетская, 1

Information about authors

1,2 Lebedev Vladimir Gennadevich, Cand. of Phys.-Math. Sciences, Associate Professor, Leading Researcher

¹ Lebedeva Alla Anatolevna, master, Junior Researcher

- ³ Kopytov Vitaliy Aleksandrovich, student
- ¹ Udmurt Federal Research Center Ural Branch of Russian Academy of Sciences
- 426067, Russian Federation, Izhevsk, T. Baramzina st., 34
- ² Vereshchagin Institute for High Pressure Physics Russian Academy of Sciences
- 142190, Russian Federation, Troitsk, Moscow, Kaluzhskoe shosse, 14
- ³ Udmurt State University
- 426034, Russian Federation, Izhevsk, Universitetskaya st., 1