

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 05.65.+b, 05.70.Ln, 64.75.+g, 65.40.Gr, 66.30.-h, 68.35.Fx, 81.30.Mh

### Самоорганизация ячеистого распада и экстремальность производства энтропии

Ю. А. Ляшенко, А. М. Гусак\*, О. А. Шматко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

*\*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого,  
бульв. Шевченко, 81,  
18031 Черкасы, Украина*

Построена модель ячеистого распада бинарных поликристаллических переохлажденных сплавов при низких температурах. В подходе независимо определяются основные параметры: межпластиночное расстояние, скорость движения границы фазового превращения, концентрационный профиль перед фронтом реакции и остаточное пересыщение за фронтом превращения. Для этого используются уравнения для: 1) диффузионного массопереноса как в движущейся межфазной границе, так и перед фронтом превращения; 2) баланса потоков энтропии; 3) максимальной скорости высвобождения свободной энергии. Проведено сравнение с результатами эксперимента для системы Pb–Sn.

Побудовано модель комірчастого розпаду бінарних полікристалічних переохолоджених сплавів при низьких температурах. У підході незалежно визначаються основні параметри: міжплатівкова відстань, швидкість руху границі фазового перетворення, концентраційний профіль перед фронтом реакції і залишкове пересичення за фронтом перетворення. Для цього використовуються рівняння для: 1) дифузійного масопереносу як в рухомій міжфазній границі, так і перед фронтом перетворення; 2) балансу потоків ентропії; 3) максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. Проведено порівняння з результатами експерименту для системи Pb–Sn.

A model of discontinuous precipitation in supercooled binary polycrystalline alloys at reduced temperatures is developed. The proposed approach allows independent determination of the main parameters, including the interlammellar distance, the velocity of the phase-transformation front, concentration profile ahead of reaction front, and the residual supersaturation (concentration step) behind this transformation front. This is

achieved by using a set of equations for the mass transfer both in the moving interphase boundary and ahead of transformation front (1), the balance of the entropy fluxes (2), and the maximality of rate of the free energy release (3). Comparison of modelling calculation with the experimental results for the Pb–Sn system is provided.

**Ключевые слова:** диффузия, миграция границы, ячеистый распад, производство энтропии, фазовые превращения.

*(Получено 14 октября 2004 г.; окончат. вариант — 16 декабря 2004 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

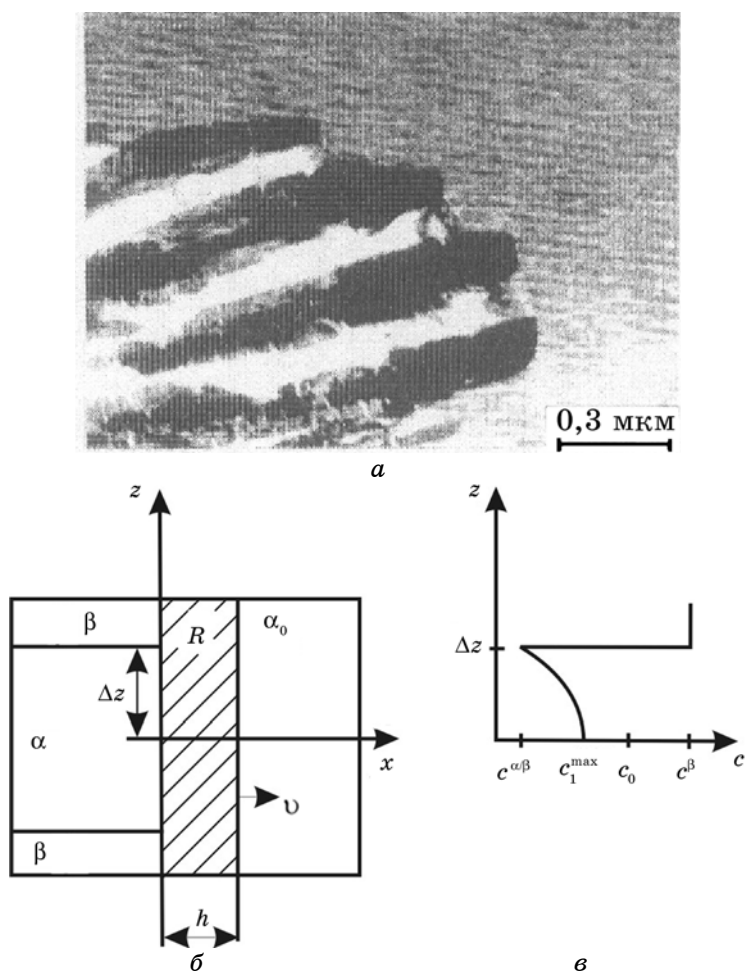
Задачи выбора пути диффузионной эволюции неравновесных металлических систем при фазовых превращениях, когда возможны различные энергетически выгодные режимы массопереноса при одних и тех же начальных и граничных условиях, активно исследуются экспериментально и теоретически. Одной из таких задач, имеющей в своем решении инвариант, равный произведению квадрата периода образующейся структуры и скорости ее роста, есть задача ячеистого распада пересыщенного бинарного сплава. Наиболее полные обзоры теоретического и экспериментального описания особенностей ячеистого распада приведены в [1–3]. Особенностью процесса есть необходимость рассмотрения потоков вещества в двух измерениях: диффузионные зернограничные потоки, приводящие к снятию изначального пересыщения бинарного сплава и образованию ячеек, происходят в направлении, перпендикулярном движению фронту превращения. Общепринятой есть точка зрения, согласно которой при низких температурах не достигается полного снятия пересыщения, т. е. после роста ячеистой структуры система остается неравновесной. Поэтому возможны вторая и даже третья стадии огрубления ячеистой структуры, которые происходят последовательно и со значительно меньшими скоростями. Степень снятия пересыщения, в принципе, может быть произвольной. При низких скоростях движения фронта фазового превращения (соответственно больших значениях межпластиночного расстояния) достигается большая степень перераспределения компонентов и снятия пересыщения. При этом система становится почти равновесной, т. е. концентрационный состав образующихся фаз приближается к составам, определенным касательной на бинарной диаграмме состояния. В модели Кана [4] для ячеистого распада найдены решения задачи диффузионного перераспределения компонентов в движущейся границе зерна в зависимости от комбинации двух параметров: межпластиночного расстояния и скорости движения границы превращения. Для полного решения задачи Кан допол-

нительно использовал: 1) линейную связь между скоростью движения границы и движущей силой с введением еще одного кинетического параметра – мобильности границы; 2) принцип максимума производства энтропии. Приведенный набор уравнений позволяет определить межпластиночное расстояние, скорость движения границы превращения и концентрационный профиль вдоль ячеек распада при известном значении тройного произведения: коэффициента зернограничной диффузии, коэффициента сегрегации и толщины границы зерна. В работах [5, 6] приведены другой набор уравнений и алгоритм решения задачи ячеистого распада в случае максимально подвижной границы зерна. В этой модели приближение линейной взаимосвязи между движущей силой и скоростью фронта не используется. Вместо этого используется точная форма баланса энтропии для открытой системы (движущегося фронта превращения): для стационарных процессов скорость высвобождения свободной энергии вследствие диффузионных процессов равна скорости реакционно-индуцированного высвобождения свободной энергии вследствие распада. Затем используется принцип максимальной скорости высвобождения свободной энергии при условии соблюдения баланса энтропии, описанного выше. При этом дополнительно к принципам баланса энтропии и максимальной производства энтропии используется решение уравнения зернограничного массопереноса. При таком подходе диссипацией энергии в результате сопротивления движению границе пренебрегаем (мобильность границы стремится к бесконечности), а вся диссипация энергии происходит лишь в результате зернограничной диффузии. Как в подходе Кана, так и в моделях [5, 6] получено совпадение в допустимых пределах величины межпластиночного расстояния с экспериментально определенными, а также на 2-3 порядка завышенные скорости движения границы превращения. В подходе [5] использовалось упрощенное выражение для концентрационной зависимости потенциала Гиббса, а именно, квадратичная концентрационная зависимость без учета логарифмических слагаемых, связанных с энтропией смешения. В [6] приведено решение задачи ячеистого распада в бинарной системе Pb–Sn с использованием термодинамического описания на основе модели регулярных растворов и учетом диссипации энергии только в результате зернограничной диффузии. Однако определенная в обоих подходах скорость превращения остается завышенной, особенно при малых пересыщениях, что вызывает необходимость поиска неучтенных механизмов диссипации энергии. При этом дополнительная диссипация энергии должна привести к меньшей скорости движения фронта превращения и соответственно к большей степени перераспределения компонентов.

В данном исследовании проанализируем роль как зерногра-

ничной диффузии во фронте превращения, так и объемной диффузии перед фронтом превращения в задаче однозначного определения параметров ячеистого распада в бинарной системе Pb–Sn при комнатной температуре.

При этом рассмотрим применение принципа максимальности скорости высвобождения свободной энергии и баланса потоков энтропии для описания кинетики ячеистого распада бинарных поликристаллических переохлажденных сплавов и независимого определения трех основных параметров: межпластиночного рас-



**Рис. 1.** Изображение фронта ячеистого распада в сплаве Co<sub>32</sub>W [7] (для иллюстрации приближений модели) (а). Модельная система: конфигурация в плоскости  $x-z$  (б); распределение концентрации во фронте и за фронтом превращения при концентрации пересыщенного раствора  $c_0$  (в).

стояния, скорости движения границы фазового превращения и концентрационного профиля перед движущимся фронтом превращения. При решении задачи определим оптимальное концентрационное распределение компонентов как вдоль пластины выделения за фронтом превращения, так и перед фронтом, а также степень разделения компонентов.

## 2. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Проанализируем образование ячеек распада в зернах пересыщенного при температуре старения бинарного сплава  $\alpha_0$  с концентрацией  $c_0$ . При этом конфигурация системы при образовании одной ячейки с обедненной фазой  $\alpha$  и фазой  $\beta$ , находящейся с ней в равновесии, имеет вид, изображенный на рис. 1, а, б (см. [1–7]).

Введем обозначения (см. рис. 2, а):  $c^{\alpha/\beta}$  — равновесная концентрация на стыке  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в  $\alpha$ -фазе;  $c^\beta$  — равновесная концентрация в пластине  $\beta$ -фазы;  $c_1^{\max}$  — максимальная концентрация в  $\alpha$ -фазе, которая достигается в середине  $\alpha$ -пластины (по оси  $x$ ). Область превращения  $R$  совпадает с межфазной границей (МГ) между  $\alpha_0$ - и  $\alpha$ -фазами и имеет размеры:  $b$  — по высоте,  $h$  — по ширине,  $\Delta z$  — по длине.

Термодинамическим стимулом ячеистого распада, как и любого процесса при постоянных температуре и давлении, есть понижение потенциала Гиббса, что отображено на модельной диаграмме состояния (см. рис. 2, а).

Зависимость концентрации в  $\alpha$ -фазе от координаты  $z$  вдоль границы превращения описывается решением квазистационарно-

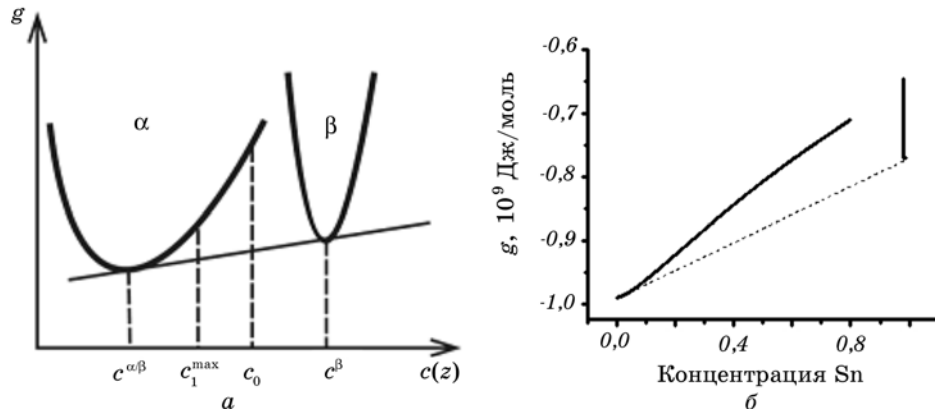


Рис. 2. Диаграмма состояния и фазовые равновесия в системе Pb–Sn: а — модельная; б — рассчитанная согласно (9).

го уравнения зернограничной диффузии для движущейся с постоянной скоростью  $v$  границы [4]:

$$s\tilde{D} \frac{d^2c(z)}{dz^2} + \frac{c_0 - c(z)}{h} v = 0, \quad (1)$$

где  $s$  — коэффициент сегрегации;  $\tilde{D}$  — коэффициент взаимной диффузии в границе  $R$ ;  $c(z)$  — локальная концентрация в границе  $R$ ;  $h$  — ширина МГ в области  $R$ .

Решение Кана имеет вид

$$c(z) = c_0 - (c_0 - c^{\alpha/\beta}) \frac{\text{ch}(z/L)}{\text{ch}(\Delta z/L)}, \quad (2)$$

где координата  $z$  изменяется от нуля (в середине пластины  $\alpha$ -фазы) до  $\Delta z$  в месте стыка  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Соответственно  $c(z)$  изменяется от  $c_1^{\max}$  до  $c^{\alpha/\beta}$  и зависит от комбинации двух параметров  $\Delta z$  и  $L$ .

Связь между межпластиночным расстоянием  $\Delta z$ , кинетическим коэффициентом  $L = \sqrt{\frac{s\tilde{D}h}{v}}$  и тройным произведением  $s\tilde{D}h$  определяется различным образом в моделях:

1) Тернбалла [8]:

$$sh\tilde{D} = \frac{c_0}{2(c_0 - c^{\alpha/\beta})} \lambda^2 v, \quad (3)$$

где  $\lambda \approx \lambda_\alpha = 2\Delta z$ ;

2) Кана [4]:

$$sh\tilde{D} = \frac{1}{C} \Delta z^2 v, \quad (4)$$

где  $C$  — параметр Кана, который связан с коэффициентом выделения  $W$  соотношением

$$W = \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c^{\alpha/\beta}} = \frac{2}{\sqrt{C}} \text{th}\left(\frac{\sqrt{C}}{2}\right); \quad (5)$$

3) Петермана–Хорнбогена [9]:

$$sh\tilde{D} = \frac{RT}{-8\Delta G} \Delta z^2 v, \quad (6)$$

где  $\Delta G$  — изменение свободной энергии Гиббса вследствие реакции ( $\Delta G < 0$ );

4) Бокеля и Густа [10]:

$$\text{sh}\tilde{D} = \frac{RT}{C\Delta G} \left( \frac{c^\beta - c_0}{c^\beta - c_1} \right)^2 \Delta z^2 \nu. \quad (7)$$

Во всех приведенных моделях произведение  $\Delta z^2 \nu$  входит в решение единым параметром (инвариантом), разделить которой без привлечения дополнительной информации невозможно.

### 3. МОДЕЛЬ, ОСНОВАННАЯ НА ПРИНЦИПЕ МАКСИМАЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И БАЛАНСА ЭНТРОПИИ

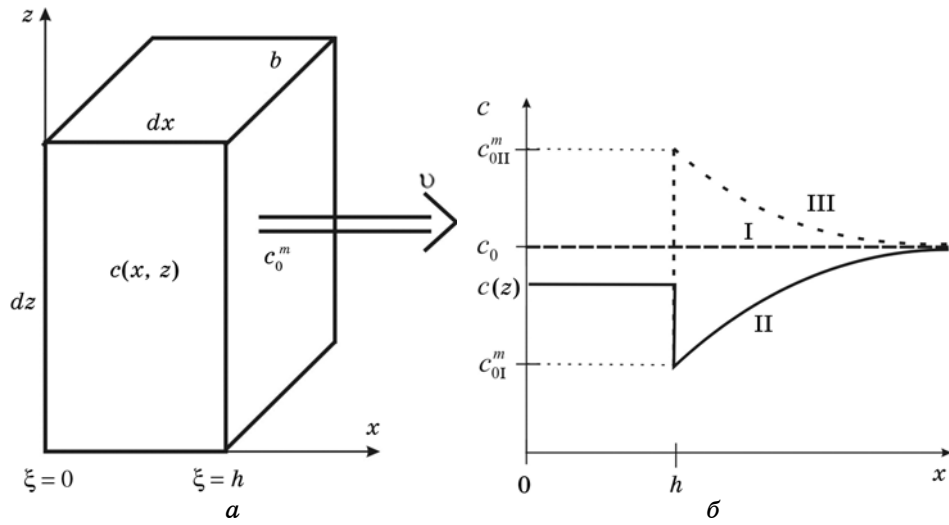
При анализе приведенных выше моделей видно, что проблема выбора режима однозначно неразрешима в рамках решения уравнения массопереноса, что приводит к необходимости рассмотрения термодинамических или кинетических подходов к анализу устойчивости движения фронта превращения и выбора той или другой морфологии контактной зоны. С кинетической точки зрения неустойчивость движения МГ может быть обусловлена неустойчивостью относительно флуктуаций формы границы [11–13] или невыполнением уравнений баланса потоков на подвижных границах [12]. Термодинамика неравновесных систем в недалеких от равновесия областях разработана довольно полно [14, 15], но общепринятого критерия выбора пути эволюции для неравновесной системы не существует. Для слабонеравновесных систем существуют вариационные принципы [14–18], которые позволяют определить взаимосвязь между потоками и движущими силами и выбрать наиболее выгодный с термодинамической точки зрения процесс. В подходе Онзагера [16] для области линейной неравновесной термодинамики это будет процесс, который приводит к наименьшему рассеянию энергии. Принцип минимальности скорости производства энтропии разработан в работах Био [17]. Пригожин [18] и де Гроот [14] рассматривают принцип минимальности производства энтропии. Киркалди [12] обосновывает принцип минимакса для поиска оптимума при производстве энтропии в диффузионной системе, которая движется к равновесию. Известно использование вариационных методов неравновесной термодинамики [4, 19] для описания особенностей реакций выделения. Для открытых неравновесных систем Циглером выдвинут принцип максимальности производства свободной энергии [20], что включает, как частные случаи, и ранее рассматриваемые экстремальные принципы для слабонеравновесных и стационарных систем. Возможность применения принципа максимальности скорости высвобождения свободной энергии при движении открытой неравновесной системы к состоянию равновесия подтверждается как теоретически, так и

экспериментально. Возможно, впервые он был применен для задач конкурентного зародышеобразования силицидных фаз [21], в диффузионных задачах роста аморфных и промежуточных фаз в бинарных системах [22]. Этот принцип взаимосвязан также с экспериментально подтвержденным принципом максимальности скорости движения фронта кристаллизации [23, 24]. Применение аналогичного принципа к решению задачи ячеистого распада рассмотрено в [4–6, 10], в задаче эвтектоидного распада бинарных сплавов в [4, 25, 26], при описании конкурентного роста промежуточных фаз в бинарных системах в [27].

Главная идея подхода [5, 6] состоит в более детальном анализе баланса производства и высвобождения свободной энергии в границе превращения, движущейся с постоянной скоростью. В этом случае движущийся фронт реакции является открытой системой в стационарном режиме. В такой системе энтропия должна быть постоянной. Это значит, что производство энтропии внутри границы вследствие диффузии должно быть компенсировано входящими и выходящими потоками энтропии. Разность этих потоков должна быть равна скорости высвобождения свободной энергии вследствие распада. Таким образом, с одной стороны, мы вычисляем производство энтропии согласно схеме Онзагера как результат диффузионного перераспределения компонентов. С другой стороны, определяем реакционно-индуцированную скорость высвобождения свободной энергии, используя выражение для свободной энергии в приближении регулярных растворов. Как скорости диффузионно-индуцированного, так и реакционно-индуцированного высвобождения свободной энергии являются функциями двух независимых параметров — межпластиночного расстояния и параметра  $L$ . Каждая из этих функций по отдельности не имеет глобального максимума. Таким образом, набор независимых параметров должен соответствовать стационарному балансу энтропии, должен существовать максимум производства энтропии, что будет соответствовать наиболее вероятному пути эволюции системы.

Опишем детально модель независимого определения основных параметров  $\Delta z$ ,  $L$  и концентрационного профиля перед фронтом превращения при известных термодинамических параметрах системы, тройного произведения  $s\bar{D}h$  для МГ и начальной концентрации пересыщенного раствора  $c_0$ . Подход, который приводится, позволяет определить распределение концентрации  $c(z)$  вдоль пластины  $\alpha$ -фазы и соответственно усредненную концентрацию в пластине  $\alpha$ -фазы. Основным приближением есть предположение о диффузионном перераспределении компонентов как в движущейся с постоянной скоростью плоской МГ (см. рис. 1, б, в), так и перед фронтом превращения за счет объемной диффузии (см. рис. 3, б). Покажем, что хотя расстояние, на котором изменяется концен-





**Рис. 3.** Расчетный элемент области превращения  $R$  и его параметры (а); кривые I–III иллюстрируют возможные распределения концентрации перед фронтом превращения: режим I – без учета объемной диффузии; II, III – с учетом (б).

трационный профиль перед фронтом превращения вследствие объемной диффузии, может быть незначительным, однако соответствующий вклад в диссипацию энергии может быть существенным.

Предположим также, что за элементарный такт времени  $dt$  изменение энтропии  $d_e S$  вследствие фазового превращения в области  $R$ , совпадающей с МГ, после его сдвига на свою ширину равняется изменению энтропии  $d_i S$  вследствие диффузионного перераспределения в той же области  $R$ . При этом используем условие квазистационарности процесса [14]

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = 0,$$

т. е. полное изменение энтропии в движущейся открытой системе равняется нулю, что справедливо при постоянной скорости превращения  $v$ . Перейдем от скорости изменения энтропии к скорости высвобождения свободной энергии, используя соотношение (выполняющееся при постоянных температуре и давлении)

$$\frac{dS_{i,e}}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{dG_{i,e}}{dt}.$$

В этом случае выражение для скорости высвобождения свободной энергии имеет вид [14, 15]

$$\Psi \equiv T \frac{d_i S}{dt} = T \int_V \sigma dV = - \frac{d_i G}{dt} = \frac{d_e G}{dt} > 0. \quad (8)$$

**Термодинамическое описание фазового превращения с учетом закона сохранения вещества**

Потенциалы Гиббса в  $\alpha$ - и  $\alpha_0$ -фазах и в зернограничной фазе в расчете на единицу объема рассчитываем в модели регулярных растворов (см. рис. 2, б):

$$g(c(x, z)) = g_0 + g_1 c(x, z) - g_2 c(x, z)^2 + \frac{RT}{V_m} [c(x, z) \ln(c(x, z)) + (1 - c(x, z)) \ln(1 - c(x, z))], \quad (9)$$

где  $g_0 = \frac{G_{Pb}^0}{V_m}$ ;  $g_1 = \frac{G_{Sn}^0 - G_{Pb}^0 + G^{xs}}{V_m}$ ;  $g_2 = \frac{G^{xs}}{V_m}$ ;  $G_{Pb}^0$ ,  $G_{Sn}^0$  — энергии

Гиббса чистых компонентов;  $G^{xs}$  — энергия смешения;  $V_m = 1,92 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль — мольный объем сплава Pb–Sn.

Параметры модели регулярного раствора для системы Pb–Sn взяты из работы [28]: для ГЦК-фазы раствора Sn в Pb (в Дж/моль)

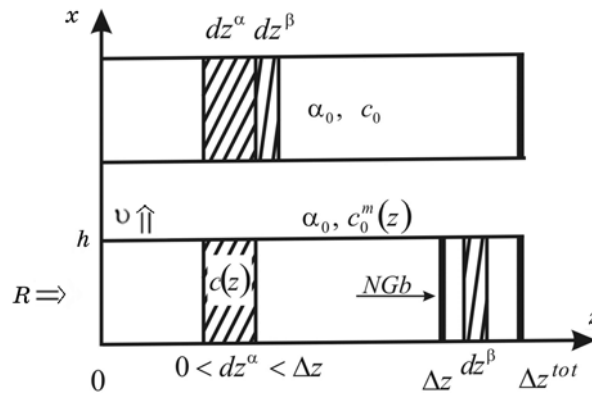
$$G_{Pb}^0 = -7650,085 + 101,715188 T - 24,5242231 T \ln(T) - 0,00365895 T^2 - 2,4395 \cdot 10^{-7} T^3, \\ G_{Sn}^0 = 4150 - 5,2 T + G_{Sn}^{SER},$$

где

$$G_{Sn}^{SER} = -5855,135 + 65,427891 T - 15,961 T \ln(T) - 0,0188702 T^2 - 3,121167 \cdot 10^{-6} T^3 - 61,96 / T; \quad (10) \\ G^{XS} = (5132,4154 + 1,5631 T) \cdot 1,27;$$

для ОЦК  $\beta$ -фазы используется значение  $G_{Sn}^{SER}$ . Коэффициент 1,27 в выражении для энтальпии смешения  $G^{XS}$  введен для совпадения полученной из построения фазового равновесия (рис. 2, б) равновесной концентрации  $c^{\alpha/\beta}$  с экспериментально определенным значением  $c^{\alpha/\beta} = 2,043$  % ат.

Определим изменение потенциала Гиббса вследствие превращения элемента МГ  $\alpha_0$ -фазы в точке  $z$  длиной  $dz^\alpha + dz^\beta$  в полосу



**Рис. 4.** К учету сохранения вещества при расчете термодинамического стимула реакции во фронте реакции  $R$ .  $NGb$  указывает на образовавшийся в результате ячеистого распада новый участок границы  $\alpha$ - $\beta$ -фаз.

$\alpha$ -фазы длиной  $dz^\alpha$  и  $\beta$ -фазы длиной  $dz^\beta$  (см. рис. 4), используя закон сохранения вещества

$$c_0(dz^\alpha + dz^\beta) = c(z)dz^\alpha + c^\beta dz^\beta. \quad (11)$$

Изменение потенциала Гиббса в элементе МГ в расчете на единицу ее объема можем записать в виде

$$\Delta G(z) = g(c(z))dz^\alpha + g^\beta dz^\beta - g(c_0)(dz^\alpha + dz^\beta), \quad (12)$$

где  $g(c(z))dz^\alpha$  — потенциал Гиббса  $\alpha$ -фазы в полоске длиной  $dz^\alpha$  в точке с концентрацией  $c(z)$  в области  $R$ ;  $g^\beta$  — потенциал Гиббса  $\beta$ -фазы;  $g(c_0)$  — потенциал Гиббса в пересыщенном сплаве  $\alpha_0$ -фазы перед фронтом превращения.

В рассматриваемой модели одним из параметров есть половина толщины пластины  $\alpha$ -фазы длиной  $\Delta z$  с концентрационным профилем, задаваемым уравнением (2). Полное межпластиночное расстояние определяется удвоенной суммой толщин  $\alpha$ -фазы  $\Delta z$  и  $\beta$ -фазы, которая равна

$$\Delta z^\beta = L \frac{c_0 - c^{\alpha/\beta}}{c^\beta - c_0} \operatorname{th} \left( \frac{\Delta z}{L} \right).$$

### Расчет термодинамического стимула реакции

Для скорости производства свободной энергии вследствие фазового превращения в области  $R$  запишем выражение

$$\Psi_{DF} = \frac{d_e G}{dt} = -\frac{v}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \Delta G(c(z)) dz - g^{\alpha/\beta} v, \quad (13)$$

где первое слагаемое в правой части соответствует выигрышу в свободной энергии на единицу объема вследствие фазового превращения участка МГ длиной  $\Delta z$  с образованием полосок  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз:

$$\Delta G(z) = \left[ g(c(z)) + g^\beta \frac{c_0 - c(z)}{c^\beta - c_0} - g(c_0) \frac{c^\beta - c(z)}{c^\beta - c_0} \right] dz^\alpha.$$

Интегрирование проводится только вдоль участка границы между  $\alpha$ - и  $\alpha_0$ -фазами. Второе слагаемое в уравнении (13) соответствует проигрышу в изменении общей свободной энергии и отвечает за образование нового участка границы между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами длиной  $h$ . При этом из расчета на единицу объема получаем

$$g^{\alpha/\beta} = \frac{2\gamma}{\Delta z}, \quad (14)$$

где  $\gamma$  — свободная энергия на единицу площади  $\alpha$ - $\beta$ -границы.

#### Расчет диссипации энергии во фронте превращения вдоль пластины выделения

Для скорости высвобождения свободной энергии вследствие диффузионного перераспределения компонентов в области  $R$  можем записать [12, 14, 15]

$$\Psi_{DZ} = \frac{hb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} I_z X_z dz = \frac{hb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} (-s\tilde{D}) \frac{\partial c(z)}{\partial z} \left( -\frac{\partial \tilde{\mu}(z)}{\partial z} \right) dz, \quad (15)$$

где  $I_z$  — обобщенный поток вдоль оси  $z$  и соответственно фронта превращения  $R$ ;  $X_z$  — движущая сила, которая вызывает поток вдоль оси  $z$ ;  $\Delta z$  — половина размера ячейки  $\alpha$ -фазы вдоль области  $R$ ;  $\tilde{\mu}(z)$  — обобщенный химический потенциал в точке  $z$  области  $R$ , не изменный по толщине границы  $h$ .

Для движущей силы диффузионного перераспределения вдоль пластины выделения имеем

$$X = -\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial z} = -\left[ -2g_2 + \frac{RT}{V_m} \frac{1}{c(z)(1-c(z))} \right] \frac{\partial c(z)}{\partial z}, \quad (16)$$

где

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial G}{\partial c(z)} = \mu_B - \mu_A = g_1 - 2g_2 c(z) + \frac{RT}{V_m} \ln \frac{c(z)}{1-c(z)}. \quad (17)$$

Теперь для скорости высвобождения свободной энергии во фронте превращения  $R$  (15), используя (2), можем записать

$$\begin{aligned} \Psi_{DZ} &= -\frac{d_i G}{dt} = \frac{hbs\tilde{D}}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \left[ -2g_2 + \frac{RT}{V_m} \frac{1}{c(z)(1-c(z))} \right] \left( \frac{\partial c(z)}{\partial z} \right)^2 dz = \\ &= \frac{Lv}{\Delta z} \left[ -g_2 A^2 \left( \operatorname{sh} \left( \frac{\Delta z}{L} \right) \operatorname{ch} \left( \frac{\Delta z}{L} \right) - \frac{\Delta z}{L} \right) \right] + \\ &+ \frac{RT}{V_m} \left( -\frac{\Delta z}{L} + 2B \operatorname{ath}(\arg_1) + 2C \operatorname{ath}(\arg_2) \right), \end{aligned} \quad (18)$$

где  $A = \frac{(c_0 - c^{\alpha/\beta})}{\operatorname{ch}(\Delta z/L)}$ ;  $A_1 = c_0 - A$ ;  $A_2 = c_0 + A$ ;  $B = \sqrt{A_1 A_2}$ ;  
 $C = \sqrt{(1-A_1)(1-A_2)}$ ;  $\arg_1 = \sqrt{\frac{A_2}{A_1}} \operatorname{th} \left( \frac{\Delta z}{2L} \right)$ ;  $\arg_2 = \sqrt{\frac{1-A_2}{1-A_1}} \operatorname{th} \left( \frac{\Delta z}{2L} \right)$ .

### Расчет диссипации энергии перед фронтом превращения

Для расчета диссипации энергии перед фронтом превращения вследствие действия объемной диффузии определим концентрационный профиль перед этим фронтом. Для этого запишем квазистационарное уравнение баланса потоков в элементе области  $R$  (см. рис. 3, *a*), движущейся с постоянной скоростью  $v$  границы, в системе отсчета, связанной с границей превращения (СОГ):

$$\left[ I_x^*(x, z) - I_x^*(x + dx, z) \right] dz + \left[ I_z^*(x, z) - I_z^*(x, z + dz) \right] dx + v = \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad (19)$$

которое при переходе от дискретной схемы в непрерывную преобразуется следующим образом:

$$\frac{\partial I_x^*}{\partial x} + \frac{\partial I_z^*}{\partial z} = 0, \quad (20)$$

где  $I_x^*$  и  $I_z^*$  — соответственно потоки в СОГ вдоль оси  $x$  и  $z$ .

Установим взаимосвязь диффузионных потоков в СОГ и в лабораторной системе отсчета (ЛСО), в которой и записываются все уравнения диссипации энергии:

$$I_x^* = I_x - c(x, z)v, \quad I_z^* = -s\tilde{D} \frac{\partial c(x, z)}{\partial z}, \quad (21)$$

где  $I_x$  — поток в ЛСО.

При этом учтено, что на левой стороне выделенного элемента границы превращения устанавливается концентрация  $c(z)$ , а на правой стороне — неизвестная концентрация  $c_0^m$ , которая в общем случае может отличаться от концентрации пересыщенного раствора  $c_0$  (см. рис. 3, б).

Запишем уравнение баланса потоков для объема  $V = dzbh$  через диффузионные потоки в ЛСО:

$$dz b \int_0^h \left[ \frac{\partial I_x^*}{\partial x} - v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial I_z^*}{\partial z} \right] dx = 0, \quad (22)$$

где используем следующую аппроксимацию при интегрировании потока поперек границы:

$$\int_0^h \frac{\partial I_z^*}{\partial z} dx = -s\tilde{D} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_0^h c(x, z) dz = -s\tilde{D}h \frac{\partial^2 c(z)}{\partial z^2}. \quad (23)$$

Таким образом, уравнение (22) преобразуется в уравнение

$$-hsD_b \frac{d^2 c(z)}{dz^2} - v(c_0^m - c(z)) + I_x(h, z) = 0, \quad (24)$$

где мы пренебрегли потоком через левую границу элемента объема в ЛСО, что отвечает замороженной объемной диффузии за фронтом превращения.

Запишем теперь уравнение баланса диффузионных потоков на правой границе выделенного элемента области  $R$  в ЛСО

$$I_x(h, z) = -D_v \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=h}. \quad (25)$$

Для определения профиля концентрации перед фронтом превращения используем как уравнение (25), так и решение уравнения Фика для объемной диффузии перед фронтом превращения при рассмотрении стационарного режима движения границы превращения:

$$D_v \frac{d^2 c(x)}{dx^2} + v \frac{dc(x)}{dx} = 0, \quad (26)$$

что приводит к соотношению на границе  $x = h$

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=h} = -\frac{I_x(h, z)}{D_v} = a \exp(-kx), \quad (27)$$

где  $a$  — константа интегрирования;  $k = \frac{v}{D_v}$ .

Для определения константы интегрирования  $a$  используем за-

кон сохранения вещества для профиля концентрации перед фронтом превращения (см. рис. 3, б):

$$-v c_0^m + I_x(h, z) = -v(c_0 - c(z)), \quad (28)$$

что приводит к соотношению

$$a = \frac{v(c_0 - c_0^m)}{D_v} \exp(kh). \quad (29)$$

Теперь можем найти распределение концентрации перед фронтом превращения при  $x \geq h$  из решения уравнения (26) и использования граничного условия (27)

$$c(x) = c_0^m - (c_0 - c_0^m)(\exp(k(h-x)) - 1) = c_0 - (c_0 - c_0^m) \exp(k(h-x)), \quad (30)$$

удовлетворяющее граничным условиям  $c(x) = c_0^m$  при  $x = h$  и  $c(x) = c_0$  при  $x \rightarrow \infty$ .

Для скорости высвобождения свободной энергии вследствие диффузионного перераспределения компонентов перед движущимся фронтом реакции можем аналогично (15) записать

$$\Psi_{DX} = \frac{1}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \int_h^{\infty} I_x X_x dx dz = \frac{1}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \int_h^{\infty} (-D_v) \frac{\partial c(x, z)}{\partial x} \left( -\frac{\partial \tilde{\mu}(x, z)}{\partial x} \right) dx dz, \quad (31)$$

где  $I_x$  — обобщенный поток вдоль оси  $x$  перед фронтом реакции;  $X_x$  — соответствующая движущая сила;  $\tilde{\mu}(x, z)$  — обобщенный химический потенциал в точке с координатами  $(x, z)$  перед фронтом превращения.

Для движущей силы диффузионного перераспределения перед фронтом  $R$  имеем

$$X_x = -\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} = -\left[ -2g_2 + \frac{RT}{V_m} \frac{1}{c(x)(1-c(x))} \right] \frac{\partial c(x, z)}{\partial x}. \quad (32)$$

Предполагая, что непосредственно перед фронтом превращения концентрация вдоль ячейки равна  $c(z, x = h) = c_0^m$ , для скорости высвобождения свободной энергии (31), используя (2), можем записать

$$\begin{aligned} \Psi_{DX} &= D_v k^2 (c_0 - c_0^m)^2 \int_h^{\infty} e^{2k(h-x)} \left[ -2g_2 + \frac{RT}{V_m} \frac{1}{c(x)(1-c(x))} \right] dx = \\ &= -v \left[ g_2 (c_0 - c_0^m)^2 - \frac{RT}{V_m} \left( (1 - c_0) \ln \left( \frac{1 - c_0}{1 - c_0^m} \right) + c_0 \ln \left( \frac{c_0}{c_0^m} \right) \right) \right]. \quad (33) \end{aligned}$$

Из выражения (33) видно, что скорость высвобождения свобод-

ной энергии перед фронтом реакции зависит не от значения коэффициента взаимной диффузии, а только от скорости движения фронта превращения и отличия концентраций пересыщенного сплава  $c_0$  (вдали от фронта) и  $c_0^m$  (перед фронтом превращения); см. рис. 3, б. Распределение концентрации перед фронтом (30) зависит как от отличия  $c_0^m$  от  $c_0$ , так и коэффициента  $k = v/D_v$ . Таким образом, при расчете такого вида диссипации энергии отклонение концентрации  $c_0^m$  на фронте может быть произвольным, определяемым из оптимизационной процедуры, а концентрационный профиль перед фронтом превращения самосогласованно подстраивается под это произвольное значение  $c_0^m$  на расстоянии, определяемом коэффициентом  $k = v/D_v$ ; см. выражение (30). В предельном случае  $D_v \rightarrow 0$  и конечной скорости  $v$  из (30) получаем  $c(x)|_{x=h} = c_0$ , что определяет пренебрежимо малую диссипацию энергии за счет объемной диффузии. При увеличении значения  $D_v$  профиль может развиваться на расстоянии, соизмеримом с межатомным, что будет означать необходимость учета диссипации энергии за счет объемной диффузии без наличия явного распределения концентрации перед фронтом. При дальнейшем увеличении  $D_v$ , что может быть связано, например, с повышением температуры, можем получить и растянутый профиль перед фронтом превращения.

#### Расчет оптимальных параметров

Для определения оптимальных значений  $\Delta z$ ,  $c_0^m$  и  $L$  используем принцип максимальности скорости высвобождения свободной энергии (аналогично максимальности скорости производства энтропии). Для этого определим экстремум по параметрам  $\Delta z$  и  $c_0^m$  из решения вариационной задачи

$$\frac{d(\Psi_{DZ} + \Psi_{DX})}{d(\Delta z)} = 0, \quad \frac{d(\Psi_{DZ} + \Psi_{DX})}{d(c_0^m)} = 0$$

при учете взаимосвязи (8), записанной в форме  $\Psi_{DF} = \Psi_{DX} + \Psi_{DZ}$ , для нахождения оптимального значения  $L$  с использованием выражений (2), (12), (13), (18), (33). Зная  $L$ , можем определить скорость роста ячейки, используя значение тройного произведения коэффициента сегрегации, коэффициента зернограничной интердиффузии и толщины границы.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа решений на основе разработанной модели используем следующие параметры для системы Pb–Sn:  $\gamma = 0,1437$  Дж/м<sup>2</sup> [30];  $c^{\alpha/\beta} = 2,043$  % ат.;  $c^{\beta} = 100\%$  ат.;  $s\tilde{D}h = 2,1 \cdot 10^{-20} \exp(-4760/RT)$  м<sup>3</sup>/с



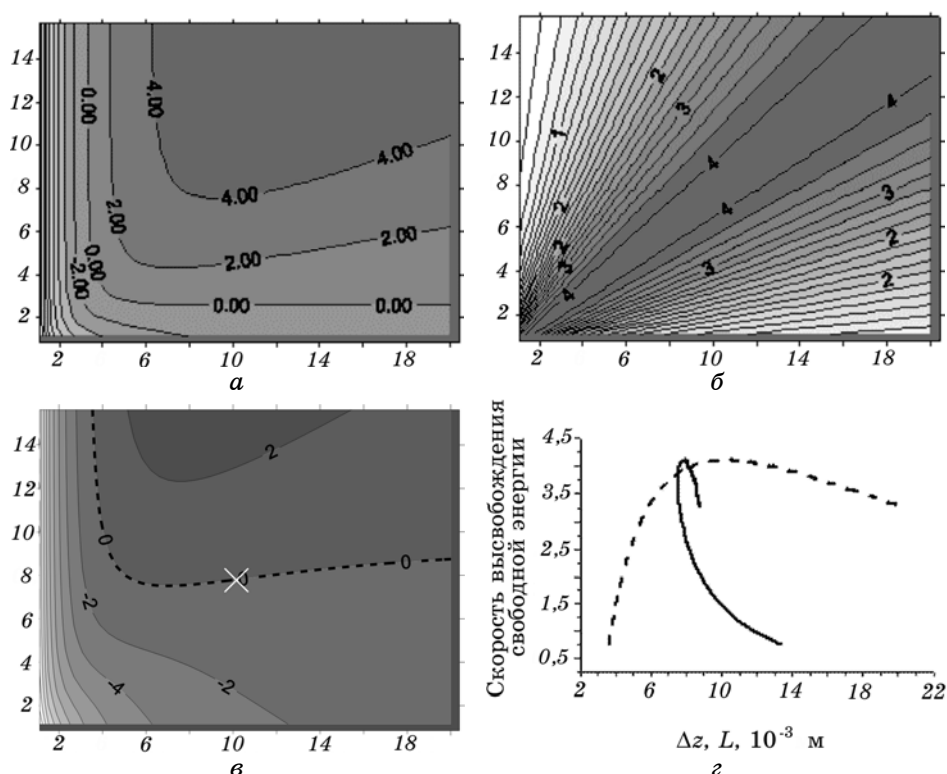
(см. [31]);  $T = 293 \text{ К}$ .

Для нахождения оптимальных значений  $\Delta z$ ,  $L$  и  $c_0^m$  разработана численная процедура. Особенностью решения задачи есть отсутствие глобальных максимумов на поверхностях  $\Psi_{DF}(\Delta z, L, c_0^m)$ ,  $\Psi_{DZ}(\Delta z, L, c_0^m)$  и  $\Psi_{DX}(\Delta z, L, c_0^m)$ . Наглядно это можно проиллюстрировать при решении задачи без оптимизации по  $c_0^m$ . В этом случае необходимо максимизировать скорость высвобождения свободной энергии  $\Psi_{DZ}(\Delta z, L)$  (что аналогично максимизации  $\Psi_{DF}(\Delta z, L)$ ) при учете баланса производства энтропии (8):  $\Psi_{DF}(\Delta z, L) = \Psi_{DZ}(\Delta z, L)$ ). Поведение изолиний скорости реакционно-индуцированного и диффузионно-индуцированного высвобождения свободной энергии в окрестности найденного с использованием разработанной численной процедуры решения  $\Delta z^{\text{sol}} = 1,02 \cdot 10^{-7} \text{ м}$  и  $\Delta z^{\text{sol}} = L^{\text{sol}} = 7,81 \cdot 10^{-8} \text{ м}$  приведено на рис. 5, а и б.

Из рис. 5, а видно, что при увеличении как  $\Delta z$ , так и  $L$  (последнее аналогично уменьшению скорости превращения) скорость реакционно-индуцированного высвобождения свободной энергии вследствие фазового превращения только возрастает и не имеет глобального максимума.

Скорость же высвобождения свободной энергии в результате диффузионного перераспределения вдоль пластины выделения (см. рис. 5, б) имеет приблизительно одно и то же максимальное значение в окрестности линии  $\Delta z/L = \text{const}$ , что также соответствует отсутствию глобального максимума. И только учет баланса энтропии  $\Psi_{DF}(\Delta z, L) = \Psi_{DZ}(\Delta z, L)$  позволяет однозначно решить задачу поиска оптимума (решение задачи необходимо искать вдоль линии с нулевым уровнем баланса энтропии на рис. 5, в). Зависимость  $\Psi_{DZ}(\Delta z, L)$  вдоль указанной линии приведена на рис. 5, г, где по оси  $x$  отложены как межпластиночное расстояние, так и значение параметра  $L$ . Как видно, вдоль линии баланса скорости высвобождения энтропии существуют максимумы при значениях параметров  $\Delta z = \Delta z^{\text{sol}}$  и  $L = L^{\text{sol}}$ .

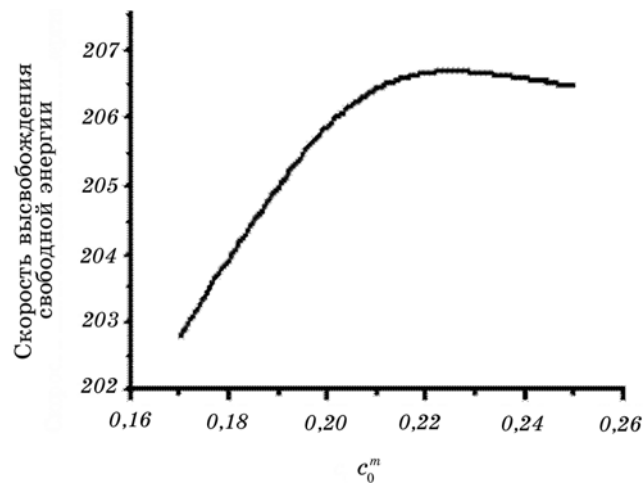
В результате проведенных расчетов для различных пересыщений выяснено, что в интервале пересыщений  $c_0 \leq 20\%$  ат. максимальная скорость высвобождения свободной энергии соответствует профилю перед фронтом  $c_0^m = c_0$ , а для пересыщений  $c_0 = 25$  и  $30\%$  ат. соответствует профилю с  $c_0^m = 22,5\%$  ат. На рис. 6 приведена зависимость скорости высвобождения свободной энергии при небольших отклонениях концентрации  $c_0^m$  от концентрации распадающегося сплава с начальным составом  $c_0 = 25\%$  ат. Следовательно, можем сделать вывод о том, что деградация энергии вследствие объемной диффузии перед фронтом ячеистого распада при малых пересыщениях незначительна, что соответствует общепринятому мнению об особенностях ячеистого распада в системе Pb-Sn [30, 32]. В этом случае параметры ячеистого распада зависят



**Рис. 5.** Изолинии скорости реакционно-индуцированного (*a*) и диффузионно-индуцированного (*б*) высвобождения свободной энергии в зависимости от межпластиночного расстояния (ось  $x$ ) и параметра  $L$  (ось  $y$ ) (масштаб соответствует масштабу оси  $x$  на рис. 5,  $г$ ). Изолинии разности скоростей реакционно-индуцированного и диффузионно-индуцированного высвобождения свободной энергии (*в*) (изолиния с нулевым уровнем соответствует линии поиска решения оптимума, крестик размещен в положении оптимального решения). Графики скорости высвобождения свободной энергии вдоль линии баланса энтропии как функция от  $\Delta z$  (пунктирная линия) и как функция от  $L$  (сплошная линия) (*г*). Эти две переменные независимы на линии нулевого уровня баланса энтропии. Расчеты приведены при  $c_0 = 10\%$  ат.

от вида потенциала Гиббса, энергии образующейся границы фаз и параметров зернограничной диффузии. При больших значениях пересыщения параметры ячеистого распада начинают зависеть еще и от диссипации энергии, вызванной объемной диффузией перед фронтом превращения.

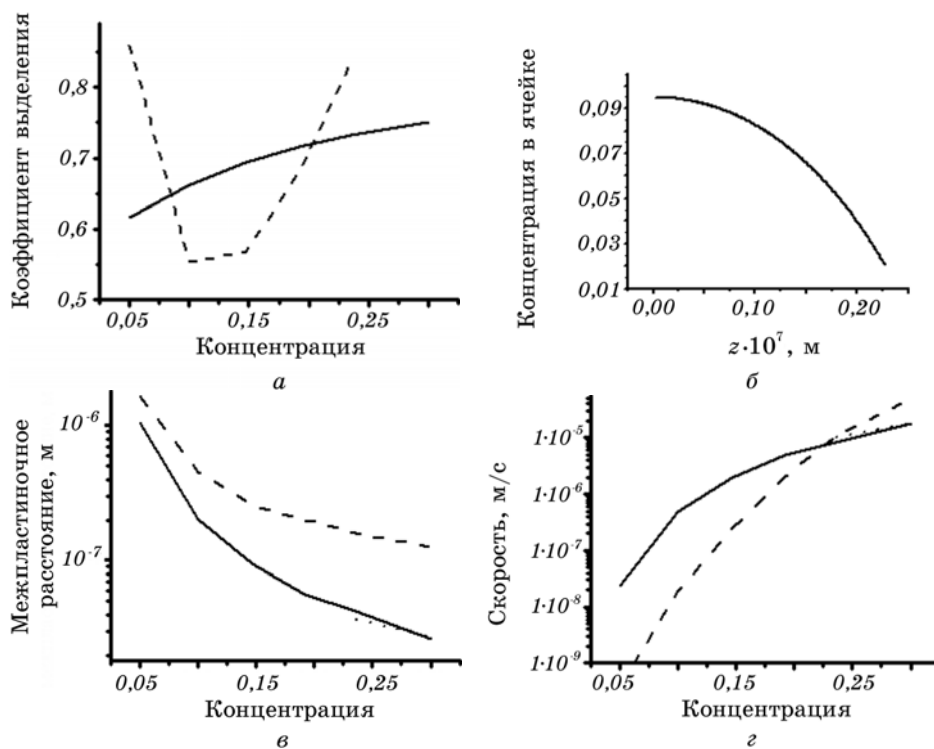
Проведем также сравнение параметров ячеистого распада в системе Pb–Sn при температуре 293 К, полученных в [29] и определенных из модельного расчета. В работе [29] проведено рентге-



**Рис. 6.** Зависимость скорости высвобождения свободной энергии от концентрации  $c_0^m$  при распаде сплава с  $c_0 = 25\%$  ат.

нографическое исследование старения сплавов Pb–Sn при значительных (до 29% ат.) концентрациях Sn. Особенностью данного исследования стало получение зависимости величины фракции олова  $W$  (см. выражение (5)), что выпадает на первой стадии старения, от концентрации олова  $c_0$  в пересыщенной  $\alpha$ -фазе (см. рис. 7, а). Ранее считалось, что при ячеистом распаде  $W \approx 60\text{--}65\%$  (см., например, [31]). При этом возникает вопрос о физической причине увеличения величины фракции олова  $W$  при низких и высоких значениях  $c_0$ .

Из модельных расчетов видно, что при учете диссипации энергии вследствие зернограничной диффузии во фронте превращения и объемной диффузии перед фронтом ход концентрационной зависимости величины фракции олова  $W$  близок к экспериментальной зависимости при средних и больших пересыщениях. Полученный концентрационный профиль вдоль ячейки  $\alpha$ -фазы приведен на рис. 7, б. Приведем также сравнение концентрационных зависимостей экспериментальных и модельных значений межпластиночного расстояния (см. рис. 7, в) и скорости движения фронта превращения (см. рис. 7, г). Анализируя приведенные зависимости, делаем вывод о том, что модельные значения межпластиночного расстояния имеют одинаковую функциональную зависимость при изменении пересыщения с полученными экспериментально, хотя и незначительно занижены. Учет диссипации энергии вследствие объемной диффузии перед фронтом превращения приводит к незначительным поправкам, что подтверждает гипотезу о контролирующей роли зернограничной диффузии и



**Рис. 7.** Экспериментальная (пунктирная) и модельная (сплошная линия) концентрационные зависимости коэффициента выделения  $W$  (выражение (5)) в системе Pb–Sn (а). Рассчитанное изменение концентрации вдоль пластинки между серединой пластинки  $\alpha$ -фазы и стыком  $\alpha$ – $\beta$ -фаз при  $c_0 = 15\%$  ат. (б). Экспериментальная (пунктирная) и модельные (сплошная и точечная (с учетом диффузии перед фронтом реакции) линии) зависимости межпластиночного расстояния и скорости движения границы от концентрации  $c_0$  (в, г).

существовании только прерывистого распада в системе Pb–Sn при низких температурах. Отклонения экспериментальных и модельных значений скорости движения фронта ячеистого распада могут быть использованы для установления концентрационной зависимости параметров зернограничной диффузии в движущейся границе превращения.

Таким образом, различия между экспериментальными и модельными значениями могут быть связаны или с существованием концентрационной зависимости коэффициента диффузии в границе зерна, или с существованием дополнительного механизма диссипации энергии перед фронтом фазового превращения не связанного с обычными представлениями о механизме объемной диффузии, или

же с учетом кинетики твердофазных реакций на границах превращения, когда на скорость процесса будут влиять как скорость перехода атомов через границу, так и скорость образования новой фазы, которая в нашем подходе стремится к бесконечности.

## 5. ВЫВОДЫ

Разработана модель взаимосогласованного определения основных параметров ячеистого распада в бинарных системах при низких температурах. При этом в дополнение к использованию решения уравнения для зернограничной диффузии в движущейся границе, совпадающей с областью фазового превращения и объемной диффузии перед фронтом превращения, записаны еще два уравнения: баланса потоков энтропии и максимальной скорости высвобождения свободной энергии. Использование термодинамической информации о системе позволяет однозначно найти межпластиночное расстояние, скорость движения плоского фронта превращения, профиль концентрации перед фронтом превращения, остаточное пересыщение за фронтом превращения и другие характеристики ячеистого распада. В результате расчетов выяснено, что деградацию энергии в открытой системе вследствие объемной диффузии перед фронтом реакции необходимо учитывать при пересыщениях больше 20% ат., хотя это и приводит к незначительным поправкам к ранее разработанному формализму. Полученные модельные концентрационные зависимости параметров ячеистого распада имеют одинаковый вид с экспериментальными, что позволяет использовать предложенный формализм для решения обратной задачи по определению диффузионных параметров в границе фаз при низких температурах на основе анализа параметров ячеистого распада.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за поддержку: Ю. А. Ляшенко и А. М. Гусак — CRDF (#UE1-2523-СК-09) и Государственному фонду фундаментальных исследований Украины, О. А. Шматко — НТЦУ (#2469).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Каур, В. Густ, *Диффузия по границам зерен и фаз* (Москва: Машиностроение: 1991).
2. Л. Н. Лариков, О. А. Шматко, *Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов* (Киев: Наук. думка: 1976).

3. К. В. Чуистов, *Старение металлических сплавов* (Киев: Академперіодика: 2003).
4. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**: 18 (1959).
5. Ю. А. Ляшенко, *Письма в ЖТФ*, **33**, № 3: 54 (2004).
6. Ю. О. Ляшенко, О. А. Шматко, *Вісник Технологічного університету Поділля*, **2**, № 6: 97 (2003).
7. Н. Ф. Воронина, П. Земба, А. Павловски, О. А. Шматко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 4: 20 (1998).
8. D. Turnbull, *Acta Metall.*, **3**: 55 (1955).
9. J. Petermann and E. Hornbogen, *Z. Metallkd.*, **59**: 814 (1968).
10. A. Boqel and W. Gust, *Z. Metallkd.*, **79**: 296 (1988).
11. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **34**: 323 (1963).
12. J. S. Kirkaldy and D. J. Young, *Diffusion in the Condensed State* (London: Inst. Metals: 1987).
13. B. E. Sundquist, *Metall. Trans. A*, **4**: 1919 (1973).
14. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
15. И. Дьярмати, *Неравновесная термодинамика* (Мир: Москва: 1974).
16. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**: 405 (1931); *ibidem*, **38**: 2265 (1931).
17. М. А. Biot, *Phys. Rev.*, **97**: 1493 (1955).
18. Г. Гленсдорф, И. Пригожин, *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций* (Москва: Мир: 1973).
19. J. D. Vehoeven and D. D. Pearson, *Metall. Trans. A*, **15**: 1047 (1984).
20. Н. Ziegler, *Progress in Solid Mechanics* (Eds. I. N. Sneddon and R. Hill) (Amsterdam: North-Holland: 1963), vol. **4**, ch. 2.
21. R. W. Vene, *J. Appl. Phys.*, **61**: 1826 (1987).
22. U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**: 3252 (1982).
23. Г. И. Иванцов, *ДАН СССР*, **58**: 567 (1947).
24. Л. М. Мартюшев, В. Д. Селезнев, И. Э. Кузнецова, *ЖЭТФ*, **118**, вып. 1(7): 149 (2000).
25. J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy, *Acta Metall.*, **16**: 579 (1968).
26. С. Э. Подольский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 1: 18 (1996).
27. L. Zhang and D. G. Ivey, *Can. Metall. Quart.*, **34**, No. 1: 51 (1995).
28. G. Ghosh, *Metall. Mater. Trans. A*, **30**: 1481 (1999).
29. Ю. Н. Коваль, А. М. Безуглый, М. И. Дидык и др., *Докл. НАН Украины*, № 2: 102 (2004).
30. D. Turnbull and H. N. Treafis, *Trans. AIME*, **212**, No. 2: 33 (1958).
31. К. N. Tu and D. Turnbull, *Metall. Trans.*, **2**: 2509 (1971).
32. Н. И. Афанасьев, Т. Ф. Елсукова, *ФММ*, **53**, вып. 2: 354 (1982).