

01

Фазово-полевая модель роста и растворения стехиометрической фазы в бинарном растворе

© С.А. Коробейников,^{1,2} В.Г. Лебедев,² В.И. Ладьянов²

¹ Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067 Ижевск, Россия
e-mail: sa.korobeynikov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 1 июля 2024 г.

Принято к публикации 2 июля 2024 г.

Рассмотрен фазово-полевой подход описания роста и растворения фазы постоянного состава в бинарном растворе. Релаксационные уравнения для фазового поля и примеси в фазе переменного состава, учитывающие термодинамическую особенность компаундов, получены из условия неубывания энергии Гиббса. Показано, что уравнения, следующие из принципов неравновесной термодинамики и закона сохранения вещества в объеме, предполагают существование двух механизмов роста и растворения стехиометрических фаз. Модель позволяет использовать произвольную бинарную систему со стехиометриями, для определенности, в рамках ее верификации использована бинарная система Si–Ti, описываемая экспериментально рассчитанными энергиями Гиббса фаз. Проведено одномерное численное моделирование процесса фазового перехода при различных начальных условиях, которое показывает качественное согласие с ожидаемым поведением процессов плавления–затвердевания.

Ключевые слова: бинарный раствор, энергия Гиббса, плавление, затвердевание, фазовый переход.

DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58853.110-24

Введение

Разработка новых и перспективных материалов на основе композитов [1] часто подразумевает наличие в них включений постоянного состава (так называемых стехиометрических фаз или компаундов), обеспечивающих нужные физические и химические свойства материалов. К таким компаундам [2] можно отнести карбиды, нитриды, оксиды и интерметаллидные соединения. Стехиометрические фазы также часто встречаются в массовом металлургическом производстве сталей и чугунов. Фазами постоянного состава являются присутствующие в них карбид железа (цементит) и графитовые включения [3]. Часто высоколегированные стали получают свои особые механические свойства благодаря образованию карбидов и нитридов легирующими компонентами [4]. Экспериментальные исследования прочностных характеристик бинарной системы Al–Ni [5] показали образование стехиометрической фазы Al₃Ni в междендритной области, существенно влияющей на предел прочности и текучести при растяжении. Другая проблема влияния фаз постоянного состава связана с ростом Cu₆Sn₅ в паянных медных контактах [6,7]. В работе, посвященной измерению вязкости расплава Al–Y [8], наблюдается длительная немонотонная релаксация вязкости около линии ликвидуса, ограничивающей двухфазную зону жидкости и стехиометрии Al₃Y.

Возможность прогноза возникновения компаундов в рамках компьютерных пакетов моделирования техноло-

гии литья, аналогичных [9], является актуальной и не до конца решенной проблемой, поскольку опирается в теоретическое понимание данного процесса.

Термодинамически особенность фаз постоянного состава заключается в математическом описании их энергии Гиббса только как функции температуры [10], что не позволяет найти химический потенциал фазы как производную по мольной доле (концентрации) примеси. Тем не менее химический потенциал играет фундаментальную роль в понимании фазового равновесия и определяет протекание релаксационных процессов в многокомпонентных системах. Один из ранее предложенных подходов к решению проблемы неопределенности химического потенциала — замена энергии Гиббса фазы постоянного состава параболой, параметры которой можно определить из требуемой динамики [11]. Хотя такой подход позволяет описывать процессы роста и растворения, но не всегда соответствует реальному поведению системы из-за существенного произвола в выборе аппроксимирующих парабол.

Очевидно, что проблема описания кинетики роста и растворения стехиометрических фаз является актуальной задачей прогнозирования микроструктуры многокомпонентных систем, применяемых в современном металлургическом производстве. Одна из главных задач, возникающих при решении указанной проблемы, состоит в получении системы уравнений, описывающих процессы взаимодействия фаз переменного состава и стехиометрий „как есть“, без изменения вида энергии

Гиббса и с учетом термодинамической неопределенности химпотенциала стехиометрий. Для лучшего понимания физики процесса ограничимся двухфазным взаимодействием в бинарной системе, тем самым упрощая анализ полученной системы уравнений. Из этого следует цель настоящей работы — получение системы уравнений кинетики роста и растворения стехиометрических фаз в двухфазном случае с учетом их термодинамической особенности, а также верификация полученной модели путем численного моделирования для реальной бинарной системы.

В работе показано, что, если исходить из неравновесной термодинамики, то из принципа убывания энергии Гиббса для двухфазной бинарной системы и с учетом закона сохранения примеси в объеме следует модель, близкая к полученной в работе [12]. Существенное отличие от указанной модели состоит в наличии термодинамически согласованного диффузионного уравнения для мольной доли в жидкой фазе, что приближает настоящую модель к модели фазового поля для взаимодействия двух фаз переменного состава [13]. Показано, что модель корректно работает с ненулевыми мольными долями в фазах постоянного состава, что не было исследовано в [12]. В рамках численного исследования полученной модели проведено сравнение динамики профилей фазового поля и концентрации примеси в фазе переменного состава (жидкой фазе) для случаев затвердевания, происходящего по диффузионно-контролируемому и кинетическому механизмам. Оценены изменение полной энергии Гиббса системы и сохранение вещества в моделируемом объеме. Также проведено моделирование для разных начальных значений мольной доли в жидкой фазе, которое показало соответствие динамики предполагаемым физическим процессам.

1. Уравнения динамики

Рассмотрим задачу взаимодействия фазы постоянного состава (стехиометрии или твердой фазы) и фазы переменного состава (жидкой фазы) для двухкомпонентной (бинарной) системы в изотермическом случае. Под изотермическим случаем обычно понимается ситуация, когда температура является внешним параметром системы, одинаковым во всем пространстве, но, возможно, меняющимся со временем.

Введем скалярное поле $\varphi(\mathbf{r}, t)$, которое однозначно описывает состояние вещества в точке пространства. В объеме стехиометрии (S) фазовое поле будет иметь постоянное значение $\varphi = 1$, в объеме жидкой фазы (L) — $\varphi = 0$. В области фазового перехода φ меняется плавно, но быстро от 0 до 1, образуя конечный переход, называемый диффузной границей. Для мольной доли примеси в жидкой фазе введем скалярное поле $x_L(\mathbf{r}, t)$, мольная доля примеси в твердой фазе постоянна и равна x_S .

Рассмотрим функционал энергии Гиббса для вышеописанной системы, пренебрегая изменением объема при фазовом переходе:

$$G = \int_V \left[p(\varphi)G^S(T) + (1 - p(\varphi))G^L(x_L, T) + Wg(\varphi) + \frac{\sigma^2}{2} (\nabla\varphi)^2 \right] dV, \quad (1)$$

где $G^S(T)$ и $G^L(x_L, T)$ — равновесные объемные плотности энергии Гиббса стехиометрической и жидкой фаз соответственно; $p(\varphi)$ — интерполяционная функция, обеспечивающая устойчивость фаз; $g(\varphi)$ — „double-well“ потенциал, ограничивающий самопроизвольный переход между фазами; $(\nabla\varphi)^2$ — вклад поверхности границы раздела между фазами, связанный с диффузной границей; W — высота энергетического барьера; σ — кинетический коэффициент, связанный с поверхностной энергией. Далее для краткости будет опущена явная зависимость от φ в $p(\varphi)$ и $g(\varphi)$, а также зависимость от температуры T и x_L для $G^L(x_L, T)$ и $G^S(T)$.

По Кесслеру [14], выбор функций p и g достаточно произволен, но должен удовлетворять обязательным условиям

$$p(0) = 0, \quad p(1) = 1, \quad p(1 - \varphi) = 1 - p(\varphi), \quad p'(0) = p'(1) = 0, \\ g(0) = g(1) = g'(0) = g'(1) = 0, \quad g''(\varphi) < 0,$$

где знак (') обозначает производную по аргументу. В настоящей работе использованы следующие выражения:

$$p(\varphi) = \varphi^3(10 - 15\varphi + 6\varphi^2), \quad g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2.$$

Найдем производную по времени от полной энергии Гиббса, преобразовав слагаемое со смешанной производной $\sigma^2 \nabla\varphi(\nabla\varphi)$ при помощи теоремы Остроградского–Гаусса, предполагая постоянство φ на границах объема системы. Точка над выражением (·) обозначает частную производную по времени.

Тогда, сгруппировав слагаемые, получаем выражение для производной энергии Гиббса по времени

$$\frac{dG}{dt} = \int_V \left[\dot{\varphi} \left(-\sigma^2 \nabla^2 \varphi + Wg' + p'(G^S - G^L) \right) + (1 - p)\mu^L \dot{x}_L \right] dV, \quad (2)$$

где

$$\mu^L = \mu^L(x_L) = \frac{\partial G^L}{\partial x_L}.$$

Запишем закон сохранения примеси для исследуемой системы. Доля примеси в жидкой фазе не является сохраняющейся величиной в силу процессов обмена примеси между фазами. Но полное количество примеси

в растворе сохраняется, поэтому примем за сохраняющуюся величину усредненную концентрацию в объеме $\langle x \rangle = px_S + (1-p)x_L$. Тогда закон сохранения имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle = (1-p)\dot{x}_L + (x_S - x_L)p'\dot{\phi} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_D, \quad (3)$$

где \mathbf{J}_D — диффузионный поток. Выразим $(1-p)\dot{x}_L$ из соотношения (3) и подставим в (2). Преобразовав по теореме Остроградского–Гаусса выражение $-\mu^L \nabla \cdot \mathbf{J}_D$, предполагая нулевой диффузионный поток на границах объема системы, и сгруппировав слагаемые, представим производную (2) как

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dt} = \int_V \left[\dot{\phi} \left(-\sigma^2 \nabla^2 \phi + Wg' + p'(G^S - G^L - (x_S - x_L)\mu^L) \right) \right. \\ \left. + \mathbf{J}_D \nabla \mu^L \right] dV. \end{aligned} \quad (4)$$

Наиболее простой выбор системы уравнений, гарантирующий невозрастание энергии Гиббса в соответствии принципами необратимой термодинамики [15], состоит в следующем:

$$\begin{cases} \dot{\phi} = -M_\phi \left[-\sigma^2 \nabla^2 \phi + Wg' + p'(G^S - G^L - (x_S - x_L)\mu^L) \right], \\ \mathbf{J}_D = -M_D \nabla \mu^L, \end{cases} \quad (5)$$

где $M_\phi \geq 0$ — мобильность фазового поля, $M_D \geq 0$ — диффузионная мобильность.

Очевидно, что диффузионный поток должен быть локализован в жидкой фазе, поэтому, используя положительную определенность мобильности, воспользуемся заменой $M_D = (1-p)M_F$, тогда

$$\mathbf{J}_D = -(1-p)M_F \nabla \mu^L.$$

При $T = \text{const}$ в нем явно прослеживается связь с законом Фика в жидкой фазе:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_D &= -(1-p)M_F \nabla \mu^L = -(1-p)M_F \frac{\partial \mu^L}{\partial x_L} \nabla x_L \\ &= -(1-p)D \nabla x_L. \end{aligned}$$

Подставим полученное выражение для потока \mathbf{J}_D в закон сохранения (3), и, выражая $(1-p)\dot{x}_L$, получим систему уравнений динамики фазового поля и мольной доли примеси в жидкой фазе

$$\begin{cases} \dot{\phi} = M_\phi \left[\sigma^2 \nabla^2 \phi - Wg' - p'(G^S - G^L - (x_S - x_L)\mu^L) \right], \\ (1-p)\dot{x}_L = -(x_S - x_L)p'\dot{\phi} + \nabla \cdot [(1-p)M_F \nabla \mu^L]. \end{cases} \quad (6)$$

2. Анализ полученных уравнений

Проанализируем полученное уравнение для фазового поля. Рассмотрим графическую интерпретацию фазового

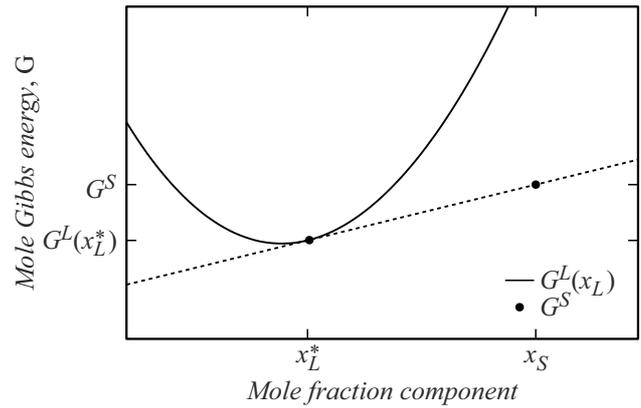


Рис. 1. Модельные энергии Гиббса фазы переменного состава (парабола) и стехиометрии (точка) с прямой фазового равновесия.

равновесия по Гиббсу между стехиометрией и фазой переменного состава. Условием фазового равновесия двух фаз переменного состава является наличие общей касательной в координатах концентрации и энергии Гиббса. Такое условие соответствует равенству химических потенциалов (значение первой производной в точке как тангенс угла наклона касательной). Поскольку к стехиометрической фазе невозможно провести касательную в вышеописанных координатах, единственным вариантом, обеспечивающим „связность“ энергий Гиббса, является касательная к фазе переменного состава, проходящая через точку энергии Гиббса стехиометрии. На рис. 1 показаны модельные энергии Гиббса стехиометрии (точка) и фазы переменного состава (функция параболического вида), а также пересекающаяся и касающаяся прямая соответственно. Чтобы получить угол наклона прямой, можно найти соотношение между разностями ординат и абсцисс двух точек, с другой стороны, угол наклона касательной к энергии Гиббса фазы переменного состава в точке касания равен $\mu_L(x_L^*)$. Выражение для угла можно записать в виде

$$k = \mu_L(x_L^*) = \frac{G^S - G^L(x_L^*)}{x_S - x_L^*}.$$

Очевидно, что полученное выражение в точности совпадает с термодинамическим источником в случае его зануления. Из этого следует, что в условии фазового равновесия $\dot{\phi} = 0$ термодинамический источник равен нулю, а значит вторая часть уравнения также должна равняться нулю $\sigma^2 \nabla^2 \phi - Wg' = 0$.

В одномерном случае оставшаяся часть уравнения определяет стационарное решение для фазового поля в виде функции „кинка“ [16]:

$$\phi(z) = \frac{1}{2} (1 - \tanh(z/\delta)),$$

где δ — ширина диффузной зоны, z — координата. Кинетический коэффициент σ^2 и высота энергетического

барьера W связаны между собой и с физическими параметрами δ и χ — плотностью поверхностной энергии — соотношениями

$$\sigma^2 = 3\chi\delta, \quad W = \frac{6\chi}{\delta}.$$

Уравнение для мольной доли примеси в жидкой фазе представляет собой модифицированное уравнение диффузии с источником в диффузной границе. Для лучшей оценки подставим вместо $\dot{\varphi}$ соответствующее уравнение для фазового поля, предполагая, что профиль в виде „кинка“ сохраняется, тогда пара слагаемых $\sigma^2 \nabla^2 \varphi - Wg'$ даст ноль. Термодинамический источник запишем в виде $-p'\Delta\Omega$, где $\Delta\Omega$ — термодинамическая сила фазового перехода. Тогда уравнение для мольной доли примет вид

$$(1-p)\dot{x}_L = \nabla \cdot \mathbf{J}_D + (p')^2(x_S - x_L)M_\varphi\Delta\Omega.$$

Рассмотрим условия, при которых источник внутри диффузной границы зануляется. Очевидно существует два случая, в первом мольная доля жидкой фазы совпадает с мольной долей стехиометрии, а во втором зануляется термодинамический источник.

Первый случай можно отнести к конгруэнтному затвердеванию и плавлению. В этом случае x_L равна или близка к x_S , что предполагает движение фронта без изменения состава. Действительно, если задать начальное распределение мольной доли $x_L(\mathbf{r}, 0) = x_S$, то оба слагаемых в уравнении диффузии зануляются. В этом случае вся динамика системы определяется исключительно уравнением фазового поля, из чего следует, что значение и порядок мобильности M_φ определяет скорость движения фронта фазового перехода. Модель не имеет ограничений для таких ситуаций, а значит можно выбрать M_φ таким образом, чтобы она обеспечивала требуемую динамику плавления и затвердевания фазы постоянного состава. Описанный выше механизм можно обозначить как кинетический.

В случае $\Delta\Omega = 0$ вся дальнейшая динамика определяется диффузионным потоком \mathbf{J}_D . Выделение или поглощение примеси в области диффузной границы продолжится, когда мольная доля сместится в какую-либо сторону от равновесного значения. Такой механизм роста или растворения фазы постоянного состава можно обозначить как „контролируемый диффузией“. Действительно, в таком случае процесс фазового перехода управляется диффузией, а значит диффузионные процессы происходят быстрее, чем движение фронта.

Подход с разделением механизмов на диффузионно-контролируемый и кинетический описан в работе [12], однако он рассмотрен в близости от линии ликвидуса.

Исходя из вышесказанного можно выдвинуть гипотезу о явной зависимости мобильности фазового поля M_φ от мольной доли фазы переменного состава, вопреки общим предположениям ее зависимости исключительно от температуры. Вид такой функциональной зависимости может содержать в себе слагаемое, связанное с

резким пиком в области мольной доли стехиометрии. Такой подход мог бы объяснить переключение механизма затвердевания от диффузионно-контролируемого к кинетическому и обратно при переходе через точку $x_L = x_S$. Данный эффект можно наблюдать в ходе численного эксперимента, подобрав параметры функциональной зависимости M_φ таким образом, чтобы, с одной стороны, она обеспечивала термодинамическую согласованность в диффузионно-контролируемом механизме, а с другой — резкое увеличение скорости фронта кристаллизации для кинетического механизма. Однако проверить ее без реальной экспериментальной составляющей на данный момент невозможно.

3. Численная модель

Для верификации полученной модели проведем численное моделирование, рассмотрим задачу направленного затвердевания. С целью упрощения, а именно для исключения эффектов поверхностного натяжения, перейдем к одномерному случаю. Будем считать, что мобильности постоянны — $M_\varphi = \text{const}$, $M_F = \text{const}$.

Приведем систему уравнений (6) к безразмерному виду, вводя замены для пространства и времени в виде $z = \delta\xi$, $t = t_0\tau$ соответственно

$$\begin{cases} \partial_\tau \varphi = \alpha \left[\partial_{\xi\xi}^2 \varphi - 2g' - p'\tilde{G}_0(\bar{G}^S - \bar{G}^L - (x_S - x_L)\bar{\mu}^L) \right], \\ (1-p)\partial_\tau x_L = -(x_S - x_L)p'\partial_\tau \varphi + \partial_\xi \left[(1-p)\partial_\xi \bar{\mu}^L \right], \end{cases}$$

где

$$\begin{aligned} \partial_\tau &= \frac{\partial}{\partial \tau}, \quad \partial_\xi = \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad \partial_{\xi\xi}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}, \\ \bar{G}^{S,L} &= \frac{G^{S,L}}{G_0}, \quad \bar{\mu}^L = \frac{\mu^L}{G_0}, \quad \tilde{G}_0 = \frac{G_0\delta^2}{\sigma^2}, \\ t_0 &= \frac{\delta^2}{M_F G_0}, \quad \alpha = \frac{M_\varphi \sigma^2}{M_F G_0}. \end{aligned}$$

В полученной безразмерной модели преобладают диффузионные процессы ($\alpha < 1$), такой выбор обусловлен практической значимостью. Очевидно, что в подавляющем большинстве случаев (где $x_L(z, 0) \neq x_S$) должен преобладать диффузионно-контролируемый механизм плавления или затвердевания. Для случаев с конгруэнтным механизмом затвердевания (управляемых кинетикой фазового перехода) увеличим значение α на несколько порядков $\alpha \gg 1$ для неизменности размерного параметра времени t_0 , компенсировав это уменьшением $\Delta\tau$ для сохранения устойчивости.

Для решения полученной безразмерной системы воспользуемся методом конечных разностей с применением явной схемы. Рассмотрим задачу на интервале $\xi \in [-25; 25]$ с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned} \varphi(\xi, 0) &= \frac{1}{2} (1 - \tanh(\xi)), \quad x_L(\xi, 0) = x_0, \\ \varphi(-25, \tau) &= 1, \quad \varphi(25, \tau) = 0, \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial x_L(\xi, \tau)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-25} = \left. \frac{\partial x_L(\xi, \tau)}{\partial \xi} \right|_{\xi=25} = 0.$$

Шаг по пространству $\Delta\xi = 0.1$, шаг по времени $\Delta\tau$ выбирается эмпирически исходя из устойчивости явной схемы. Поскольку для уравнения поля концентрации существует неопределенность решения при $\varphi = 1$, дополним численный алгоритм решением в виде $x'_L(\xi) = 0$ при $1 - p(\varphi) < 10^{-6}$.

4. Численное моделирование процесса

Для верификации полученной модели проведем численное моделирование для бинарной системы Si–Ti. Данная система интересна тем, что имеет две стехиометрические фазы, находящиеся рядом — Si_2Ti и SiTi . Помимо этого, к ключевым особенностям представленных соединений относится конгруэнтное затвердевание $\text{Liquid} \rightarrow \text{Si}_2\text{Ti}$ и перитектическая реакция $\text{Liquid} + \text{Si}_4\text{Ti}_5 \rightarrow \text{SiTi}$. Поскольку модель получена в двухфазном случае, для перитектики ограничимся взаимодействием жидкой фазы и стехиометрии SiTi . Очевидно, что модель не накладывает каких-либо условий на моделируемую бинарную систему, для нее важно наличие одной фазы переменного состава (жидкий или твердый раствор) и одной стехиометрии, поэтому вместо Si–Ti можно взять любую систему без каких-либо особенностей (по типу спинодального или бинадального распада).

Для непосредственного моделирования используем следующие параметры: ширина диффузной границы $\delta = 10^{-9}$ м, мольный объем $V_m = 10^{-6}$ м³/mole, $\chi = 0.3$ Дж/м².

На рис. 2 представлена часть фазовой диаграммы Si–Ti. На ней отмечены точки, соответствующие начальным условиям численного моделирования. Рассмотрим

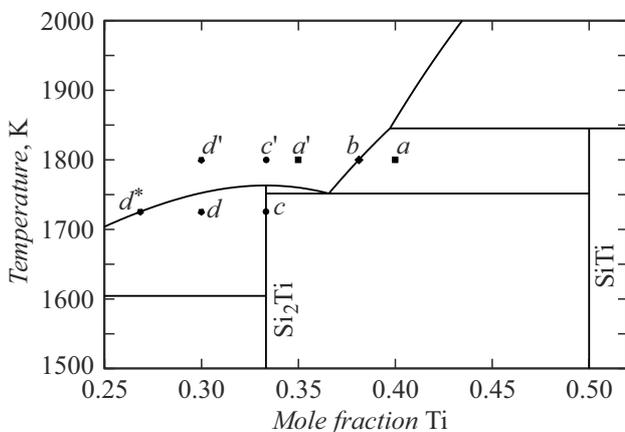


Рис. 2. Часть фазовой диаграммы бинарной системы Si–Ti с начальными точками для численного моделирования, построенная при помощи реальных экспериментальных энергий Гиббса [17].

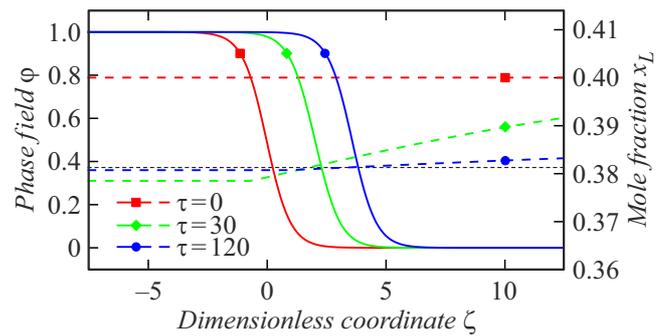


Рис. 3. Профили фазового поля φ (сплошная линия) и мольной доли в жидкой фазе x_L (штриховая линия) для случая процесса диффузионного роста в разные моменты безразмерного времени.

диффузионно-контролируемый механизм роста и растворения, исследуем 3 точки (a, a', b) в которых стехиометрическая фаза SiTi должна расти, растворяться и находиться в равновесии с жидкой фазой соответственно. Также рассмотрим кинетический механизм в точках c, c' и проверим возможность кинетического роста в „диффузионной области“ для точек d, d' для стехиометрической фазы Si_2Ti , предполагая рост и растворение в каждой паре.

Для отслеживания физического соответствия процесса, помимо уравнений в безразмерном виде, будет рассчитываться полная энергия Гиббса системы (1), а также будет интегрироваться по всему объему усредненная мольная доля $\langle x \rangle = px_S + (1 - p)x_L$.

Рассмотрим диффузионно-контролируемый механизм роста и растворения (a, a', b), для данного случая коэффициент $\alpha < 1$, эмпирически найдем его значение, при котором наблюдается физически приемлемая динамика, а именно сохранение профиля диффузной границы, монотонное невозрастание энергии Гиббса и сохранение объемного количества примеси. Результаты предварительного моделирования показали, что при $\alpha = 0.5$ поставленные выше условия выполняются. Для меньших значений ситуация аналогична, изменяется только скорость движения фронта. Значение шага по времени получено эмпирически и равно $\Delta\tau = 10^{-3} = 0.1 \cdot (\Delta\xi)^2$.

На рис. 3 профиль фазового поля (сплошная линия) сдвигается вправо, что соответствует росту стехиометрической фазы. Мольная доля в жидкой фазе (штриховая линия) имеет явную тенденцию к уклону в сторону фронта, где примесь переходит в твердую фазу. К концу моделирования примесь в жидкости выравнивается и стремится к равновесной (черная штриховая линия), процессы затухают. В промежуточный момент времени видно, что мольная доля имеет не совсем корректный профиль в области $\varphi \rightarrow 1$, данное поведение связано с особенностью расчета, т.к. энергия и усредненная объемная доля соответствуют заложенной физике. Также заметно, что к концу процессов переноса данный профиль нормализуется. Стоит отметить, что геомет-

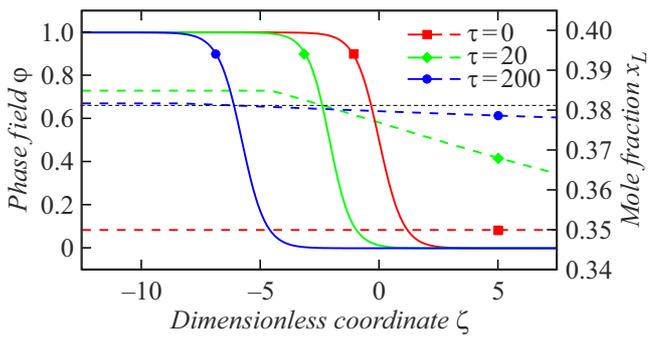


Рис. 4. Профили фазового поля φ (сплошная линия) и мольной доли в жидкой фазе x_L (штриховая линия) для случая процесса диффузионного растворения в разные моменты безразмерного времени.

рические символы на графиках не отображают каких-либо значимых точек, а нужны исключительно для идентификации графиков в черно-белом варианте.

На рис. 4 наблюдается картина, обратная первому случаю. Профиль сдвигается влево, что означает растворение стехиометрической фазы. Профиль мольной доли имеет нисходящую тенденцию, что говорит о выделении и накоплении примеси в области диффузной границы, с последующим переносом к правой границе. По завершению релаксационных процессов мольная доля в жидкой фазе стремится к равновесному значению. Значение относительного изменения усредненной мольной доли примеси для вышеописанных случаев имеет флуктуации порядка 10^{-6} .

Результаты численного моделирования для случая термодинамического равновесия b не представлены по причине их неинформативности. Как и предполагалось, профиль фазового поля стационарен, а распределение примеси в жидкой фазе постоянно и равно начальному. Для этого случая время моделирования было увеличено в 2.5 раза. Относительное изменение усредненной доли порядка 10^{-10} .

Рассмотрим кинетический механизм в случае c . Зададим параметр $\alpha = 10^2$, что обеспечит преобладание процесса затвердевания над диффузионной составляющей. Компенсируем такое значение шагом по времени $\Delta\tau = 10^{-6} = 10^{-4} \cdot (\Delta\zeta)^2$, сохраняя t_0 . Результаты моделирования представлены на рис. 5. Наблюдается рост стехиометрической фазы без изменения состава в жидкой фазе. Профиль имеет искривленную форму, отличную от стационарного решения, но с течением времени он не изменяется, что говорит о ином состоянии локального равновесия для фазового поля. Этот момент, скорее всего, связан с постоянно действующим ненулевым термодинамическим источником в области диффузной границы, т.к. значение x_S не является для него равновесным. Стоит отметить постоянную скорость движения фронта, в отличие от диффузионного случая, где она снижается со временем. Полная энергия системы

убывает, а относительное изменение усредненной мольной доли в объеме порядка 10^{-13} .

Также стоит отметить случай растворения c' (рис. 6) при таких же начальных условиях и параметрах. В данном случае система имеет аналогичное поведение, только движение фронта обращено в левую сторону. Также стоит отметить, что искривление профиля диффузной границы отображено относительно случая роста, что означает влияние знака источника на ее форму. Относительное изменение усредненной мольной доли в объеме порядка 10^{-12} .

Рассмотрим случай d , предполагая кинетический механизм затвердевания. Параметры моделирования оставим такими, как и в предыдущем варианте. На рис. 7 наблюдается крайне нетипичная картина. Фронт начинает движение и через очень малое время, и на уровне примерно $\varphi = 0.5$ появляется выпуклость, которая в последствии образует „ступеньку“.

Такое поведение сильно выбивается из главной парадигмы метода фазового поля, значения внутри фаз должны сохраняться и в рамках данной модели они равны $\varphi = 0, 1$. Его можно интерпретировать как одновременное сосуществование двух фаз в некотором соотношении. На распределениях мольной доли x_L на-

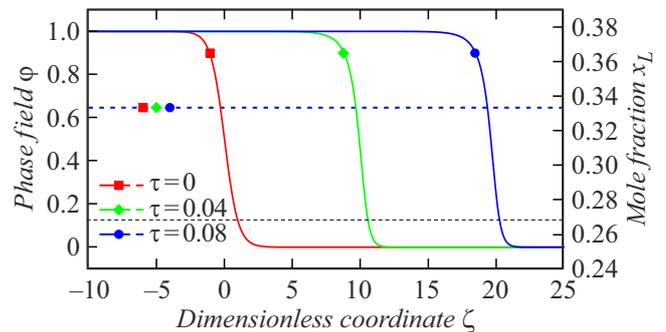


Рис. 5. Профили фазового поля φ (сплошная линия) и мольной доли в жидкой фазе x_L (штриховая линия) для случая процесса кинетического роста при $x_0 = x_S$ в разные моменты безразмерного времени.

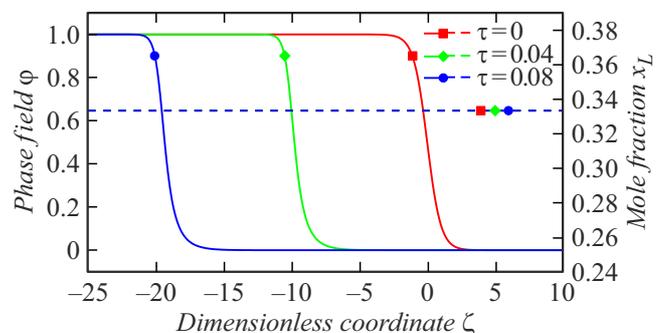


Рис. 6. Профили фазового поля φ (сплошная линия) и мольной доли в жидкой фазе x_L (штриховая линия) для случая процесса кинетического растворения при $x_0 = x_S$ в разные моменты безразмерного времени.

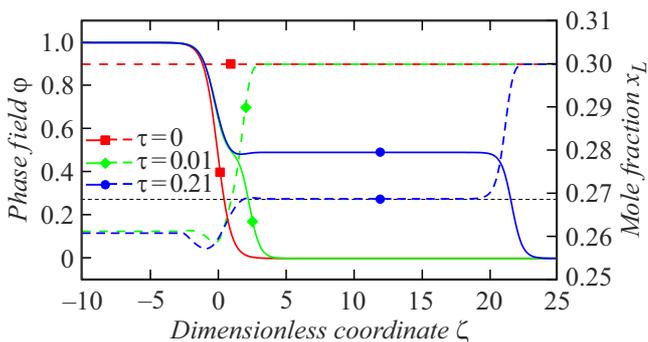


Рис. 7. Профили фазового поля φ и мольной доли в жидкой фазе x_L для случая процесса кинетического роста при $x_0 \neq x_S$ в разные моменты безразмерного времени.

блюдается яма, которая увеличивалась со временем. Это говорит о быстром потреблении примеси, что свойственно процессу роста стехиометрии, однако такое потребление в диффузной области явно локализовано ближе к твердой фазе, в области жидкой фазы потребление сильно меньше, а фиковский поток не может компенсировать получившийся провал, о чем говорилось ранее при обсуждении кинетического механизма. Также можно заметить, что потребление примеси перескакивает равновесное значение и движется дальше, устремляясь к нулевой мольной доле. Химический потенциал μ_L имеет особенность на краях диапазона мольной доли, он устремляется к бесконечности, что устремляет в бесконечность термодинамический источник в уравнении фазового поля, но только в левой части диффузной границы. Такая неустойчивость ведет к расщеплению фазового поля в стремлении уравновесить движущую силу с учетом выражения для усредненной мольной доли (закон сохранения примеси). Система реализует требуемую динамику за счет комбинации фаз, которая уменьшает термодинамический источник, на профиле доли видно, что установившееся решение крайне близко к равновесному значению (точка (d^*) на фазовой диаграмме). В свою очередь, энергия системы убывает, а относительное изменение усредненной мольной доли в объеме порядка 10^{-6} , что говорит о правильной работе заложенных физических принципов. Также подобное поведение можно трактовать как термодинамическую несогласованность процессов. Еще одним объяснением такого эффекта может служить изотермичность поставленной задачи, на данный момент невозможно понять, каким образом вела бы система при выделении теплоты в диффузной границе, т.к. неизотермическая система уравнений будет иметь крайне нелинейный характер.

Аналогично рассмотрим процесс растворения в случае d' на рис. 8. В отличие от предыдущего моделирования, процесс происходит корректно, наблюдается последовательное движение диффузной границы в левую сторону. Ключевой особенностью данного случая является подъем уровня мольной доли примеси до значения x_S и

дальнейший переход в случай c , что является достаточно неожиданным. Предположительно система пытается занулить источник в уравнении диффузии, а поскольку для такой температуры нет соответствующего значения равновесной мольной доли x_L^* , которая обеспечивает зануление термодинамического источника, происходит зануление через кинетическую составляющую.

На рис. 9 показано относительно изменение полной энергии Гиббса системы от начального значения для разного соотношения кинетических коэффициентов в зависимости от безразмерного времени. Для случаев a и a' характерен релаксационный вид кривых с асимптотикой, что согласуется с наблюдаемой динамикой. В случае b энергия почти постоянна, но при достаточно крупном масштабе видны некоторые флуктуации (порядка 10^{-3}), в том числе в положительную сторону; предположительно это связано с вычислительной ошибкой, а порядок этих флуктуаций незначителен. Случаи c , c' и d' характеризует линейный спад без каких-либо перегибов и определенного конца. Действительно по движению профиля фазового поля можно наблюдать тенденцию к бесконечному движению. Отдельно стоит отметить d' , для данного случая система показывает кинетическое растворение, несмотря на то, что точка относится к „диффузионно-контролируемой области“, поэтому прямая относительного изменения энергии Гиббса лежит рядом с c и c' .

Случай d показывает монотонное уменьшение энергии, однако в самом начале можно отметить спад, свойственный диффузионно-контролируемому механизму, что отлично от резкого спуска в d' . По полученным профилям видно, что примерно при $\tau = 0.015$ происходит расщепление фазового поля, и система переходит к кинетическому механизму, после этого момента график относительного изменения энергии визуально похож на линейный. Однако его спад существенно меньше аналогичных, это связано с тем, что при расщеплении фазового поля, мольная доля примеси в области „ступеньки“ становится близкой к равновесной, а значит модуль

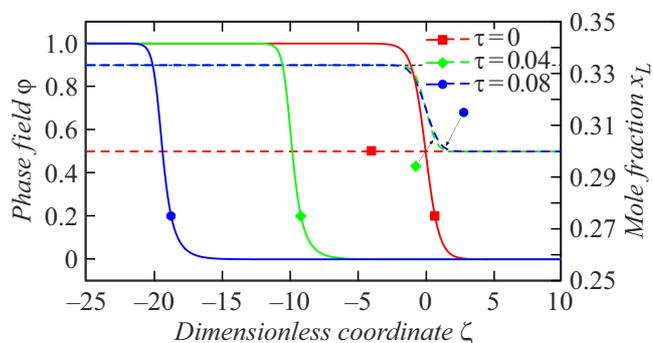


Рис. 8. Профили фазового поля φ (сплошная линия) и мольной доли в жидкой фазе x_L (штриховая линия) для случая процесса кинетического растворения при $x_0 \neq x_S$ в разные моменты безразмерного времени. Черной штриховой линией показана мольная доля x_S .

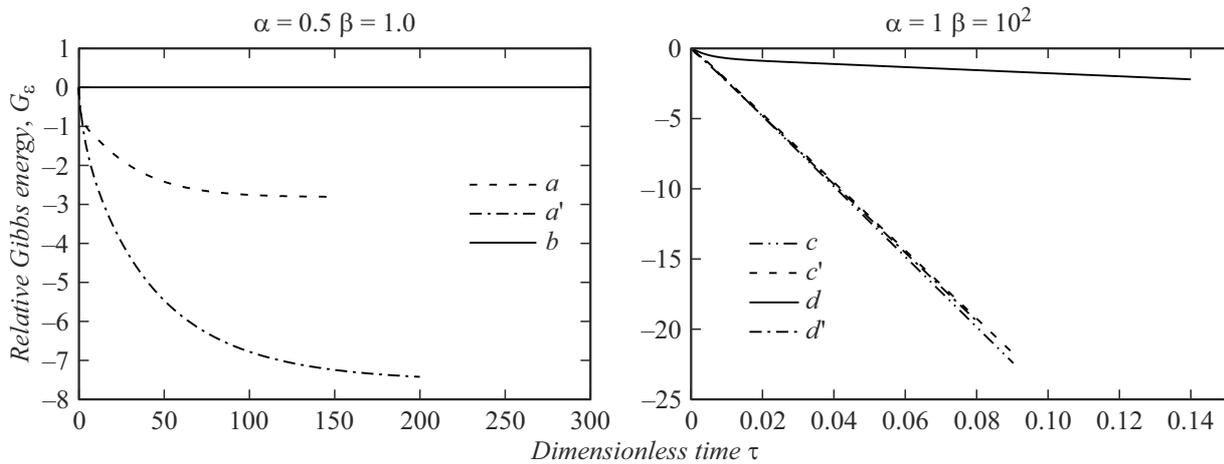


Рис. 9. Относительное изменение полной энергии Гиббса системы для разных случаев, нормированное к начальному значению энергии.

значения термодинамического источника явно меньше, чем его значение при постоянстве $x_L(\xi, \tau) = x_S$. Поэтому скорость фронта, определяемого $\dot{\phi}$, существенно меньше, а значит и убывание энергии Гиббса будет также меньше.

Помимо представленных результатов моделирования для бинарной системы Si–Ti, численное моделирование также проводилось для систем Cu–Sn, Al–Y, Al–Co. Во всех случаях наблюдались идентичные результаты, которые подкрепляли выводы, полученные для Si–Ti.

5. Численное моделирование растворения графита в жидком железе

Для сравнения поведения полученной модели с экспериментальными данными, рассмотрим взаимодействие капли жидкого ненасыщенного углеродом раствора железа с графитовой подложкой в изотермических условиях [18]. Очевидно, что такой реальный эксперимент можно отнести к макроскопическим объектам, в свою очередь, полученная модель работает с мезоскопическими системами. Такое несоответствие сильно усложняет процесс моделирования, т.к. характерные пространственные и временные параметры мезоскопического описания существенно меньше, чем для макроскопического. Совмещение разномасштабных явлений в рамках одного формализма является технически сложной задачей на сегодняшний день. Поэтому для верификации модели по экспериментальным данным проведем интерполяцию данных эксперимента на мезоскопические масштабы.

Рассмотрим систему как одномерную задачу на бесконечном интервале, где в левой полуоси стехиометрическая фаза–графит, а на правой полуоси жидкий раствор углерода в железе. Считая примесью углерод, делаем очевидный вывод, что мольная доля стехиометрии $x_S = 1.0$, а начальная мольная доля углерода в жид-

кости $x_0 = 0.152$ (в пересчете из массовой доли 3.7%). Направим ось координат вертикально, перпендикулярно плоскости контакта капли и графитовой подложки. Начальная доля углерода явно меньше, чем x_S , поэтому рассмотрим диффузионно-контролируемый процесс растворения с коэффициентами $\alpha = 0.1, \beta = 1$. Мольные энергии Гиббса фаз использованы из работы [19].

Поскольку источник примеси в жидкой фазе находится исключительно в диффузной границе, в остальном пространстве можно рассматривать однородное уравнение диффузии. Для правой границы применим асимптотические граничные условия 3-го рода, которые следует из его решения. Будем искать само решение (с учетом того, что в безразмерных переменных коэффициент диффузии равен 1) в виде функции Грина

$$x_L(\xi, \tau) = x_0 + A \exp\left(-\frac{(\xi - \xi_0)^2}{4\tau}\right), \quad (8)$$

где ξ_0 — местоположение фронта фазового перехода, которое определяется при $\varphi(\xi, \tau) = 0.5$. Продифференцируем данное выражение по ξ , выразим A из (8), тогда

$$\frac{\partial x_L(\xi, \tau)}{\partial \xi} = -\frac{L}{2\tau} (x_L(\xi, \tau) - x_0), \quad (9)$$

где L — расстояние до фронта кристаллизации. Такой подход позволяет рассчитывать значение поля мольной доли на правой границе, учитывая асимптотическое затухание на бесконечности.

Рассмотрим конечный интервал $\xi \in [-25; 100]$. По достижении фронтом координаты $\xi = -10$ выполним совместный сдвиг полей вправо, доопределяя пустую область значениями на левой границе. Поскольку в системе уравнений (7) ширина диффузной границы δ определяет исключительно коэффициент при термодинамическом источнике \tilde{G}_0 и значение размерного параметра времени t_0 , воспользуемся этим и увеличим ее до $\delta = 10^{-8} \text{ m}$, чтобы сократить время расчета.

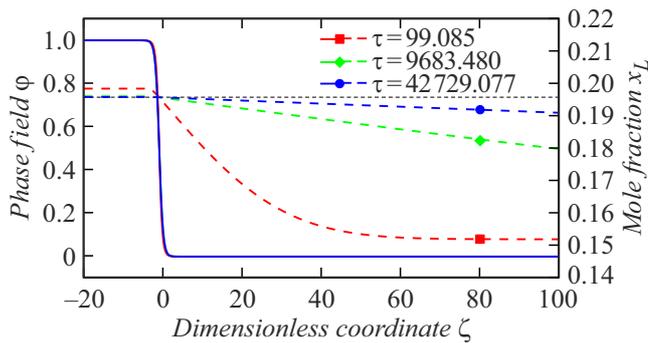


Рис. 10. Профили фазового поля φ (сплошная линия) и мольной доли в жидкой фазе x_L (штриховая линия) для изотермического растворения углерода в жидком насыщенном растворе железа, в разные моменты безразмерного времени τ . Черная горизонтальная штриховая линия соответствует мольной доле углерода в жидкости в случае фазового равновесия.

На рис. 10 представлены профили фазового поля $\varphi(\xi, \tau)$ и мольной доли в жидкой фазе $x_L(\xi, \tau)$ в момент, когда $\varphi(-1, \tau) = 0.5$ после двух последовательных сдвигов. На профилях концентрации видна работа граничных условий 3-го рода, графики „втыкаются“ в правую границу области под ненулевым изменяющимся углом, при этом не привязаны к определенной точке как при граничных условия 1-го рода.

Для определения размерного времени посчитаем конкретное значение t_0 , распишем мобильность фиковского потока в виде

$$M_F = D \left(\frac{d\mu^L}{dx_L} \right)^{-1},$$

тогда

$$t_0 = \frac{\delta^2}{DG_0} \frac{d\mu^L}{dx_L} = 6.73 \cdot 10^{-8}, \quad (10)$$

значение G_0 и производной химического потенциала найдено для точки x_L , в которой G_L имеет минимум. Значение коэффициента диффузии D определяется из работы [20].

На рис. 11 (слева) представлены положение фронта (сплошная линия), определяемое положением точки $\varphi(z, t) = 0.5$, и его скорость (штриховая линия) в зависимости от времени. На графиках видно, что на момент времени $t \approx 80$ ms движение фронта достаточно близко к равномерному, это показывает почти линейный вид зависимости положения фронта и постоянный вид зависимости скорости. Однако видно, что в обоих зависимостях есть некоторый малый вклад, который замедляет движение и отклоняет графики от идеальных прямых. Поскольку решение задачи производится на бесконечной области, очевидно, что при $t \rightarrow \infty$ скорость должна устремиться к 0 — это особенность проведенного расчета. Попробуем грубо определить, к каким значениям должна прийти глубина растворения в графите для времен, соответствующих экспериментальным данным. Продолжим график глубины растворения

в виде прямой (штрихпунктирная линия), выходящей из точки, соответствующей точке окончания моделирования с соответствующей ей скоростью. Полученную прямую соотнесем с экспериментальными точками [19] на правой части рис. 11, а также аппроксимируем их прямой линией (сплошная линия) методом наименьших квадратов. На представленном рисунке видно, что прямая, полученная из численного эксперимента, близка по значениям к экспериментальным данным и имеет не только такой же порядок, но и явное пересечение с экспериментальной точкой в $t = 240$ s. Сравнивая две линейные зависимости, можно сделать два вывода: скорость движения фронта должна дополнительно упасть в 4.5 раза и, начиная с определенного момента, скорость должна почти перестать изменяться, что приведет к подъему графика относительно оси абсцисс и к вероятному их совпадению.

Заключение

В работе представлена физико-математическая модель роста и растворения стехиометрической фазы в фазе переменного состава (жидкой фазе). Полученная модель рассчитана на простейший случай двухфазного взаимодействия в рамках бинарной системы при изотермическом подходе, а также учитывает отсутствие математически определенного химического потенциала стехиометрической фазы. В рамках данной работы проведен качественный анализ полученной системы уравнений, из чего выявлено два механизма фазового перехода между стехиометрией и фазой переменного состава, а именно: диффузионно-контролируемый и кинетический. Рассмотрены случаи, отвечающие этим двум механизмам и согласующимися с физическими основами процесса. Верификация модели проведена для бинарной системы Si–Ti с реальными экспериментальными энергиями Гиббса. Представлены профили фазового поля и поля мольной доли примеси в жидкой фазе, а также относительное изменение энергии Гиббса и усредненной мольной доли, для процессов роста и растворения.

В результате моделирования выявлено, что полученная система уравнений динамики на основе принципов термодинамики, сопряженная с кинетическим законом сохранения примеси в объеме, не допускает кинетический рост вне мольной доли, близкой к значению для стехиометрии. Происходит расщепление профиля фазового поля, что нарушает главную парадигму этого метода. Из этого следует гипотеза, что кинетический механизм запрещен термодинамически и законом сохранения вне областей конгруэнтного затвердевания. Подтверждение или опровержение данной гипотезы возможно исключительно экспериментальными средствами.

Для верификации полученной модели также проведено моделирование растворения графита в жидком растворе железа. В силу разных масштабов реального эксперимента и полученной модели, при расчете

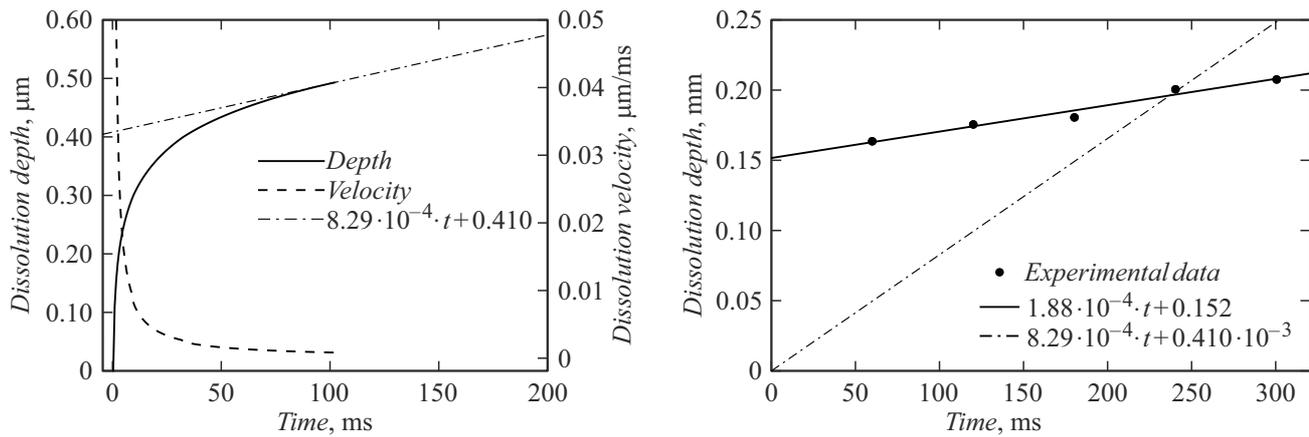


Рис. 11. Графики зависимости глубины растворения графита (сплошная линия), его скорости растворения (штриховая) и линейной функции экстраполирующей глубину растворения (штрихпунктирная линия) в зависимости от времени (слева). Справа представлено наложение полученной линейной зависимости (штрихпунктирная линия) на экспериментальную аппроксимирующую прямую (сплошная линия) по экспериментальным точкам [18].

введены приближения бесконечной области, а также использованы граничные условия 3-го рода, позволяющие проводить подобный расчет на конечном интервале. В результате получена оценка глубины растворения графита в зависимости от времени, которая показывает совпадение порядка значений и близость к самим экспериментальным точкам. Такие результаты, с одной стороны, относительно грубо, а с другой — достаточно информативно показывают адекватное поведение модели и ее достоверность в сравнении с реальными объектами.

Данная модель может служить основой к решению задачи прогнозирования микроструктуры сплавов, содержащих стехиометрические включения, в реальных системах. Полученные результаты численного моделирования позволяют теоретически понять некоторые наблюдаемые явления, происходящие при росте и растворении стехиометрических фаз и могут иметь фундаментальное значение для понимания процессов структурообразования в многофазных и многокомпонентных системах, а также позволят включить в исследуемые системы различные физические эффекты по типу анизотропии поверхностной энергии (дендритный рост), конвекционные потоки, процессы, связанные с появлением механических напряжений и др.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Мыльников, А.И. Пронин, М.В. Мыльникова, Е.А. Романова, Д.И. Шетулов. *ЖТФ*, **93**(1), 29 (2023). DOI: 10.21883/jtf.2023.01.54060.218-22 [V.V. Myl'nikov, A.I. Pronin, M.V. Myl'nikova, E.A. Romanova. *Tech. Phys.*, **68**(1), 26 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.01.55436.218-22]
- [2] D.M. Herlach, P.K. Galenko, D. Holland-Moritz. *Metastable Solids from Undercooled Melts* (Elsevier, Amsterdam, 2007)
- [3] R. Naraghi, M. Selleby, J. Ågren. *Calphad*, **46**, 148 (2014). DOI: 10.1016/j.calphad.2014.03.004
- [4] Y. Zheng, F. Wang, C. Li, J. Cheng, Y. Li. *Mater. Sci. Engineer. A*, **715**, 194 (2018). DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.001
- [5] J.E. Spinelli, M.V. Canté, N. Cheung, N. Mangelinck-Noël, A. Garcia. *Mater. Sci. Forum*, **636–637**, 465 (2010). DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.636-637.465
- [6] A. Roy, A. Luktuke, N. Chawla, K. Ankit. *J. Electronic Mater.*, **51**(7), 4063 (2022). DOI: 10.1007/s11664-022-09643-2
- [7] A. Kunwar, J. Hektor, S. Nomoto, Y.A. Coutinho, N. Moelans. *Intern. J. Mechan. Sci.*, **184**, 105843 (2020). DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.105843
- [8] В.И. Ладьянов, С.Г. Меньшикова, А.Л. Бельтюков, В.В. Маслов. *Изв. РАН. Сер. физическая*, **74**(8), 1226 (2010). [V.I. Lad'yanov, S.G. Men'shikova, A.L. Bel'tyukov, V.B. Maslov. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **74**, 1176 (2010). DOI: 10.3103/S1062873810080423]
- [9] LVMFlowCV|NovaFlow & SolidCV. — URL: <https://lvmflow.ru/> (дата обр. 07.03.2024).
- [10] M. Hillert. *Phase Equilibria. Phase Diagrams and Phase Transformations* (Cambridge University Press, NY, 2008)
- [11] S.Y. Hu, J. Murray, H. Weiland, Z.K. Liu, L.Q. Chen. *Calphad*, **31**(2), 303 (2007). DOI: 10.1016/j.calphad.2006.08.005
- [12] H. Miura. *Phys. Rev. E*, **98**, 023311 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevE.98.023311
- [13] В.Г. Лебедев. *Письма в ЖЭТФ*, **115**(4), 256 (2022). DOI: 10.31857/S1234567822040085 [V.G. Lebedev. *JETP Lett.*, **115**(4), 226 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022040075]
- [14] D. Kessler. *J. of Crystal Growth*, **224**(1–2), 175 (2001). DOI: 10.1016/S0022-0248(01)00814-4
- [15] Д. Жоу, Х. Касас-Баскес, Д. Лебон. *Расширенная необратимая термодинамика (Регулярная и хаотическая динамика)*; Институт компьютерных исследований, Москва–Ижевск, 2006) [Пер. с англ.: D. Jou, J. Casas-Vázquez, G. Lebon *Extended Irreversible Thermodynamics* (Springer, NY, 2010)]
- [16] A.A. Wheeler, W.J. Boettinger, G.B. McFadden. *Phys. Rev. A*, **45**(10), 7424 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevA.45.7424

- [17] I. Ansara. *Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys: COST 507. Vol. 2: Thermochemical Database for Light Metal Alloys* (Publ. of the Europ. Communities, Luxembourg, 1998)
- [18] C.S. Nguyen, K. Ohno, T. Maeda, K. Kunitomo. *ISIJ International*, **57** (9), 1491, (2017).
DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-054
- [19] P. Gustafson. *Scandinavian J. Metallurgy*, **14**, 159, (1985).
- [20] D. Goldberg, G.R. Belton. *Metall Trans*, **5** (7), 1643, (1974).
DOI: 10.1007/BF02646337