

# Модель спиноподального распада фаз в условиях гиперболической диффузии

© Н.М. Антонов, В.В. Гусаров\*, И.Ю. Попов

Санкт-Петербургский институт точной механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
199155 Санкт-Петербург, Россия

Предложена модель кинетики спиноподального распада в условиях высокоскоростной диффузии, описываемой гиперболическим уравнением. При этом для описания процесса образования новых фаз использована модель нелинейного потенциала нулевого радиуса. Показано, что регулярное расположение фаз в пространстве при спиноподальном распаде инициировано соответствующими начальными условиями для градиента концентрации при постоянной начальной концентрации компонентов.

Спиноподальный распад фаз как процесс, позволяющий формировать материалы с телесными областями фаз крайне малых размеров, представляет значительный интерес для синтеза высокотемпературных сверхпроводников, дисперсионно-упрочненных материалов, пористых стекол и др. [1]. Основные особенности процесса фазовой трансформации при спиноподальном распаде фаз можно сформулировать следующим образом: формирование новых фаз происходит в состоянии, далеком от равновесия, и скорость спиноподального распада существенно превышает скорость фазовой трансформации в области метастабильного существования фаз. Особенно высокой скоростью характеризуются процессы спиноподальной ликвации [2]. Классическая теория спиноподального распада, базирующаяся на модели Кана-Хильярда [3–6]

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\Delta(K_i \Delta C_i) + D_i \Delta C_i$$

(здесь  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в распадающейся фазе,  $t$  — время,  $K_i$  — некоторый положительный коэффициент,  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -го компонента,  $\Delta$  — оператор Лапласа), достаточно хорошо описывает процесс спиноподального распада при относительно небольших скоростях массопереноса компонентов.<sup>1</sup> Вместе с тем обычно принятое описание транспорта компонентов в рамках параболической модели диффузии не всегда корректно, так как не учитывает времени диффузионной релаксации, которое может оказаться сопоставимым со временем структурной релаксации процесса фазообразования. В таких случаях необходимо использовать волновое уравнение процесса переноса [7–9]. Учитывая сделанные выше замечания и полагая в первом приближении коэффициенты  $K_i$  постоянными, спиноподальный распад фаз можно описать системой уравнений

$$\tau_{di} \frac{\partial^2 C_i}{\partial t^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = -K_i \Delta^2 C_i + D_i \Delta C_i,$$

где  $\tau_{di}$  — время диффузионной релаксации  $i$ -го компонента. Отметим, что при использовании уравнений

<sup>1</sup> Мы игнорируем проблему расходимости коэффициентов  $K_i$  при больших временах [6].

гиперболического типа начальные условия необходимо дополнить условиями для

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial t} \right|_{t=0}.$$

Не теряя общности, для простоты будем рассматривать спиноподальный распад двухкомпонентной фазы переменного состава. Поскольку концентрация второго компонента выражается в виде  $C_2 = 1 - C_1$ , то система гиперболических уравнений в этом случае будет состоять из одного уравнения для переменной  $C \equiv C_1$ . Естественно предположить, что в начальный момент времени концентрация  $C$  постоянна (условие химической однородности фазы). Вместе с тем распределение  $\partial C_i / \partial t|_{t=0}$  в пространстве, как правило, неоднородно, что отвечает наличию в распадающейся фазе некоторых активных центров — зародышеобразующих центров новых фаз. Такими центрами могут быть, например, дислокации, дефекты упаковки в кристаллах, границы и тройные стыки зерен в поликристаллах, ассоциаты в расплавах.

При описании процесса образования новых фаз путем спиноподального распада предлагается использовать модель нелинейного потенциала нулевого радиуса для гиперболического уравнения диффузии. Известно, что задание линейного потенциала нулевого радиуса сводится к построению самосопряженного расширения некоторого симметрического оператора [10–13]. Коротко говоря, процедура указанного построения, обычно называемая процедурой "сужения-расширения", выглядит следующим образом. Мы стартуем с самосопряженного оператора  $K\Delta^2 - D\Delta$  в пространстве квадратично суммируемых функций. Сузим его на множество гладких функций, обращающихся в нуль в некоторой точке. Замыкание полученного оператора будет симметрическим оператором с индексами дефекта (6,6). Дефектный элемент, соответствующий точке  $\lambda_0$ , получается из фундаментального решения  $\psi$  уравнения

$$\frac{K}{D} \Delta^2 \psi - \Delta \psi - \chi_0 \psi = \delta(\mathbf{r}),$$

которое находится в явном виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{8ik_0} \left( H_0^{(1)}(k_0^{1/2}r) + H_0^{(2)}(k_0^{1/2}r) \right) - r^{-1} \left[ \mathbf{J} \left( 4k^{5/2} \left( \frac{K}{D}k^4 - \lambda_0 \right)^{-1} \left( \frac{K}{D}k^4 + k^2 - \lambda_0 \right)^{-1} \right) \right](r),$$

где  $r = |\mathbf{r}|$ ,  $[\mathbf{J}(f(k))](r)$  — преобразование Бесселя функции  $f(k)$  в точке  $r$  [14],  $\lambda_0 = k_0^2$ ,  $H_0^{(1)}, H_0^{(2)}$  — функции Ханкеля первого и второго рода соответственно. Набор дефектных элементов:

$$\psi, \psi_{x1}, \psi_{x2}, \psi_{x1x2}, \psi_{x1x1}, \psi_{x2x2}.$$

Он имеет самосопряженные расширения, которые и дают указанную модель. В область определения расширения входят функции из области определения сопряженного (к исходному) оператора, которые удовлетворяют некоторым дополнительным условиям. Конкретно, элементы из области определения сопряженного оператора имеют вид

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{i,j=1}^2 b_{ij} \psi_{x_i x_j}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^2 b_i \psi_{x_i}(\mathbf{r}) + b_0 \psi(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \left( a_0 - \sum_{i=1}^2 a_i x_i + \sum_{i,j=1}^2 a_{ij} g_{ij} x_i x_j \right) + u^{(0)}(\mathbf{r}),$$

где

$$u^{(0)}(0) = u_{x_i}^{(0)}(0) = u_{x_i x_j}^{(0)}(0) = 0,$$

$$g_{ij} = 1, \quad i = j, \quad g_{ii} = 1/2; \quad i, j = 1, 2,$$

$\xi(\mathbf{r})$  — гладкая обрезанная функция,  $\xi(\mathbf{r}) = 1$ ,  $r < 1$ ;  $\xi(\mathbf{r}) = 0$ ,  $r > 2$ .

Отметим, что данные элементы имеют в окрестности выделенной точки асимптотику

$$C = b_0 r^2 \ln r + b_1 r \ln r \cos \varphi + b_2 r \ln r \sin \varphi + b_{11} (2 \ln r + 1 + 2 \cos^2 \varphi) + b_{12} \sin 2\varphi + b_{22} (2 \ln r + 1 + 2 \sin^2 \varphi) + a_0 + a_1 r \cos \varphi + a_2 r \sin \varphi + a_{11} r^2 \cos^2 \varphi + a_{12} r^2 \sin 2\varphi + a_{22} r^2 \sin^2 \varphi + o(r^2), \quad r \rightarrow 0.$$

Построение расширения фактически сводится к заданию связи между коэффициентами  $b_i, b_{ij}$  и  $da_i, a_{ij}$  [11–13]. Отметим, что среди самосопряженных расширений имеется, разумеется, и исходный оператор, соответствующий ситуации, когда никакого потенциала нет. В рассматриваемой задаче предлагается ввести нелинейный потенциал нулевого радиуса, т.е. нелинейное расширение суженного оператора. Выберем его так. Если  $C < C_*$  (т.е. концентрация в данной точке меньше некоторого фиксированного значения), то расширенный оператор

есть исходный самосопряженный оператор. Если же  $C$  превышает указанный порог, то в качестве расширения выбираем оператор, отвечающий ”источнику” (точнее ”стоку”), сила которого пропорциональна превышению над пороговым значением. Физический смысл такой модели заключается в том, что по достижении определенного значения концентрации компонента происходит трансформация зародышеобразующего центра в зародыш новой фазы. При этом мы описываем начальную стадию спиноподобного распада, когда размеры растущих зародышей незначительны по сравнению с расстоянием между ними. При появлении сингулярностей (зародышей) ситуация меняется. Новых центров не образуется, поскольку дальнейшего роста волны концентрации выше указанного предела в других точках не происходит, так как избыток поглощается уже образовавшимися центрами.

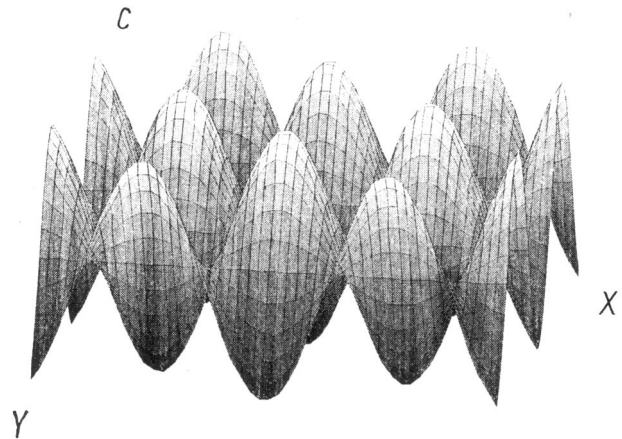
Для простоты рассмотрим случай, когда зародышеобразующие центры двух фаз пространственно чередуются и образуют двумерную решетку в квадрате с ребром  $L$ . С формально математической точки зрения это отвечает следующим начальным условиям. Начальное значение концентрации постоянно, а начальная скорость изменения концентрации есть функция  $u$ , близкая к

$$u_{nm} = \cos(n\pi x/L) \cos(m\pi y/L),$$

$n, m$  — некоторые целые числа. На границе квадрата ( $0 \leq x \leq L$ ,  $0 \leq y \leq L$ ) предполагаем выполненными условия Неймана  $\partial C / \partial \nu = 0$ . В этой ситуации в решении будет доминировать одна мода (стоячая волна концентрации)

$$\exp(-\alpha_{nm} t) \sin(\beta_{nm} t) \cos(\pi n x / L), \cos(m\pi y / L).$$

В начальный период времени амплитуда растет. Если в некоторый момент она достигает порогового значения, то возникают, причем одновременно, зародыши новых



Распределение концентрации компонента  $C$  по пространственным координатам  $X, Y$  при спиноподобном распаде фазы в условиях гиперболической диффузии.

фаз, которые располагаются в пучностях стоячей волны. На рисунке показано пространственное распределение концентрации в момент времени, когда пороговое значение еще не достигнуто. При вычислениях предполагалось, что  $u - u_{nm}$  есть кусочно-линейная функция и

$$\int |u - u_{nm}|^2 dv < 0.1.$$

Таким образом, периодическое расположение фаз при спинодальном распаде инициировано "периодическим" начальным условием, которое связано с соответствующим размещением зародышеобразующих центров, определяемым структурой исходной фазы.

Отметим, что с физической точки зрения возможны случаи регулярного, но непериодического расположения зародышеобразующих центров, что характерно для ликвации расплавов и стекол. Это может отвечать, например, начальным условиям, соответствующим сумме двух стоячих волн. Подчеркнем, что использование гиперболического уравнения массопереноса позволяет получить периодическое расположение телесных областей, образующихся при спинодальном распаде фаз при постоянной начальной концентрации компонентов.

Работа поддержана РФФИ и Министерством общего и профессионального образования (проект № 97-18-1.2-29).

## Список литературы

- [1] В.В. Гусаров, А.А. Малков, Ж.Н. Ишутина, А.А. Малыгин. Письма в ЖТФ **24**, 1, 3 (1998).
- [2] С.В. Казаков, Н.И. Чернова. ЖФХ **63**, 1, 223 (1989).
- [3] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
- [4] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **29**, 131 (1959).
- [5] J.S. Langer. Ann. Phys. **78**, 421 (1973).
- [6] И.К. Кудрявцев. Химические неустойчивости. Изд-во МГУ, М. (1987). 254 с.
- [7] W.E. Alley, V.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **43**, 653 (1979).
- [8] А.В. Лыков. ИФЖ **9**, 3, 287 (1965).
- [9] И.Н. Таганов. Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Химия, Л. (1979). 208 с.
- [10] Б.С. Павлов. УМН **42**, 6, 99 (1987).
- [11] I.Yu. Popov. Applicable Analysis **69**, 1-2, 15 (1998).
- [12] I.Yu. Popov. Revista Mat. Univ. Compl. Madrid. **9**, 1, 235 (1996).
- [13] I.Yu. Popov. Proc. Zel'dovich Memorial. / Ed by S.M. Frolov. Moscow (1994). P. 305.
- [14] В.А. Диткин, А.П. Прудников. Интегральные преобразования и операционное исчисление. Физматгиз, М. (1961). 340 с.