Письма в ЖЭТФ, том 86, вып. 7, с. 525 – 529 © 2007 г. 10 октября

Экспериментальный тест для гиперболической модели спинодального распада в бинарной системе

П. К. Галенко[1], *В. Г. Лебедев*[+]

German Aerospace Center, Institute of Materials Physics in Space, 51170 Cologne, Germany

[+]*Удмуртский государственный университет, физический факультет, кафедра теоретической физики 426034 Ижевск, Россия*

Поступила в редакцию 25 июля 2007 г.

После переработки 16 августа 2007 г.

Представлена модель фазового распада с релаксацией диффузионного потока, описываемая уравнением диффузии гиперболического типа. Анализ такой "гиперболической модели" дает предсказания критических параметров распада, которые сравниваются с выводами теории Кана-Хилльярда. Показано, что гиперболическая модель предсказывает нелинейность дисперсионной кривой для спинодального распада, которая управляется соотношением диффузионной и корреляционной длин. Предсказываемое поведение дисперсионной кривой сравнивается с экспериментальными данными по разложению фаз в бинарных стеклах.

PACS: 05.70.Fh, 05.70.Ln, 64.70.–p

Фазовый переход, при котором обе фазы имеют эквивалентную симметрию и отличаются только по составу, известен как спинодальный распад. Он наблюдался во многих экспериментах на полимерных смесях [1], жидких растворах [2, 3] и металлических системах [4]. Спинодальный распад был описан Каном и Хилльярдом [5, 6], теоретически развит и экспериментально протестирован в [7, 8]. В частности, было показано [9, 10], что экспериментальные данные, полученные из данных по рассеянию света и рентгеновских лучей на расслаивающихся стеклах, свидетельствуют о нелинейном поведении дисперсионного соотношения в противоречии с предсказанием теории Кана-Хилльярда [5, 6]. Согласно теории, линейное изменение дисперсионного соотношения на ранних стадиях спинодального распада характерно только для систем с дальнодействием [8]. Этот теоретический результат не выполняется в экспериментах для систем с короткодействующим взаимодействием, потому что нелинейные или неравновесные эффекты играют важную роль при быстрой закалке или глубоком переохлаждении [11, 12].

Для описания сильно неравновесного расслоения фаз Биндер с соавторами [13] обобщили теорию Кана-Хилльярда введением медленно меняющейся переменной. Их вычисления показали, что неустойчивость системы определяется не стандартным диффузионным механизмом, а контролируется релаксацией медленной структурной переменной. Недавно теория Кана-Хилльярда была модифицирована с учетом релаксации диффузионного потока к его стационарному состоянию [14, 15]. Поток рассматривается как независимая термодинамическая переменная в соответствии с формализмом расширенной необратимой термодинамики [16]. В результате для расслоения фаз с диффузией получено уравнение в частных производных гиперболического типа, которое названо "гиперболической моделью спинодального распада". Эта модель может описывать спинодальный распад на коротких промежутках времени, при больших характерных скоростях процесса, больших градиентах концентрации или глубоких переохлаждениях на ранних стадиях разложения. Поэтому в настоящей статье дается сравнительный анализ параболической модели Кана-Хилльярда и гиперболической модели (модифицированная модель Кана-Хилльярда) спинодального распада. В качестве проверки гиперболической модели ее предсказания сравниваются с экспериментальными данными.

Рассмотрим изотермическую и изобарическую бинарную систему, представленную изотропным твердым раствором атомов сорта A и B. Примем, что раствор свободен от несовершенств и имеет молярный объем, не зависящий от концентрации атомов. Спинодальная область определяется отрицательной кривизной свободной энергии, $\partial^2 f/\partial c^2 < 0$, а сама спинодаль задана соотношением $\partial^2 f/\partial c^2 = 0$, где f – свободная энергия Гельмгольца на единицу объема и c – концентрация атомов B.

[1]e-mail: peter.galenko@dlr.de

При данной температуре T свободная энергия зависит от поведения медленной сохраняющейся переменной, такой как концентрация c, и быстрой несохраняющейся переменной, такой как диффузионный поток $\mathbf{J}$, в соответствии с моделью быстрых фазовых переходов [15]. Тогда плотность свободной энергии f может быть записана как

$$f(c, \nabla c, \mathbf{J}) = f_h(c) + \frac{\varepsilon_c^2}{2}(\nabla c)^2 + \frac{\alpha_J}{2}J^2, \qquad (1)$$

где величина $\varepsilon_c^2 = (\partial^2 f/\partial(\nabla c)^2)_{\nabla c=0}$ пропорциональна квадрату корреляционной длины, коэффициент $\alpha_J = [\tau_D/D][\partial(\Delta\mu)/\partial c]_{T=\mathrm{const}}$ определяет нефиковскую диффузию, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ – разность химических потенциалов атомов A и B, соответственно, и τ_D – время релаксации диффузионного потока к его стационарному состоянию.

Плотность свободной энергии (1) определена для локально неравновесного состояния. На микроскопическом уровне это состояние характеризуется невозможностью для системы побывать во всех точках фазового пространства на коротком интервале времени в локальном объеме. Такая ситуация приводит к необходимости учета релаксации потока $\mathbf{J}$ к стационарному значению на феноменологическом уровне описания [17]. В пределе мгновенной релаксации, то есть при $\tau_D \to 0$, вклад потока $\mathbf{J}$ исчезает, и выражение (1) определяет плотность свободной энергии $f(c, \nabla c)$ для локально-равновесной системы [5, 6].

Учитывая (1), полная свободная энергия может быть записана в виде функционала:

$$F(c, \nabla c, \mathbf{J}) = \int_v \left[f_h(c) + \frac{\varepsilon_c^2}{2}(\nabla c)^2 + \frac{\alpha_J}{2}J^2\right] dv, \qquad (2)$$

где v – объем системы. Изменение $F(c, \nabla c, \mathbf{J})$ во времени t описывается как $dF/dt = (dF/dt)_{ex} + (dF/dt)_{in}$, где $(dF/dt)_{ex}$ – изменение свободной энергии за счет обмена с внешней средой и $(dF/dt)_{in}$ – изменение свободной энергии внутри системы, определяемое как диссипативная функция. Применив к выражению (2) стандартную процедуру, описанную в [14, 15], получим

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_{ex} = \int_\Omega \left[\varepsilon_c^2(\nabla_n c)\frac{\partial c}{\partial t} + \left(-f_c' + \varepsilon_c^2\nabla^2 c\right) J_n\right] d\Omega, \qquad (3)$$

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_{in} = \int_v \mathbf{J} \cdot \left[\nabla\left(f_c' - \varepsilon_c^2\nabla_n^2 c\right) + \alpha_J\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}\right] dv, \qquad (4)$$

где Ω – внешняя поверхность объема v, J_n – диффузионный поток, направленный вдоль вектора нормали $\mathbf{n}$ и $f_c' = \partial f_h/\partial c$. Как следует из (4), диссипативная функция включает в себя слагаемое $\alpha_J\partial\mathbf{J}/\partial t$, имеющее следующий физический смысл: вдали от равновесия диффузионный поток обеспечивает дополнительное упорядочение, которое ведет к увеличению диссипации.

Вблизи устойчивого состояния диссипативная функция (4) должна уменьшаться во времени так, чтобы уменьшалась свободная энергия всей системы. Это условие подразумевает в простейшем случае линейное соотношение между термодинамическим потоком и сопряженной силой [16]. Тогда для функции (4) имеем следующее эволюционное уравнение для потока:

$$\mathbf{J} = -M\nabla\left(f_c' - \varepsilon_c^2\nabla^2 c\right) - M\alpha_J\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}, \qquad (5)$$

где M – мобильность атомов, причем $\tau_D = M\alpha_J$. Совместно с уравнением массового баланса $\partial c/\partial t = -\nabla\cdot\mathbf{J}$, уравнение (5) дает уравнение переноса вида

$$\tau_D\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla\cdot\left[M\nabla\left(f_c' - \varepsilon_c^2\nabla^2 c\right)\right], \qquad (6)$$

которое совпадает с ранее полученным из функционала энтропии [14, 15]. Уравнение (6) является общим уравнением в частных производных гиперболического типа, учитывающим задержку распада, описываемую слагаемым $\tau_D\partial^2 c/\partial t^2$.

Для начальных стадий распада, то есть когда существуют большие градиенты концентрации и важны короткие промежутки времени, в уравнении (6) пренебрежем нелинейными по c слагаемыми. Тогда имеем

$$\tau_D\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} = Mf_{cc}''\nabla^2 c - M\varepsilon_c^2\nabla^4 c, \qquad (7)$$

где $f_{cc}'' = \partial^2 f_h/\partial c^2$. При $\tau_D \to 0$ уравнение (7) переходит в уравнение Кана-Хилльярда [5, 6]. Уравнение (7) можно рассматривать как модифицированное уравнение Кана-Хилльярда, которое является линеаризованным уравнением гиперболического типа. Оно справедливо для спинодального распада с локально-неравновесной диффузией (диффузия с релаксацией диффузионного потока (5)).

Рассмотрим элементарное решение уравнения (7) в виде плоской волны

$$c(z,t) - c_0 = a_k \exp[i(kz - \omega(k)t)], \qquad (8)$$

где k – волновой вектор и дисперсионное соотношение $\omega(k)$ имеет следующий вид:

$$\omega(k) = -\frac{i}{2\tau_D} \pm \left(\frac{Mk^2(f_{cc}'' + \varepsilon_c^2 k^2)}{\tau_D} - \frac{1}{4\tau_D^2}\right)^{1/2}. \qquad (9)$$

Верхний и нижний знаки для $\omega(k)$ в (9) соответствуют распространению волн в положительном и отрицательном направлениях вдоль оси z.

В локально-равновесном пределе, $\tau_D \to 0$, выражение (9) есть

$$\omega(k) \approx -\frac{i}{2\tau_D}\left[1 \pm \left(1 - 2\tau_D M k^2(f''_{cc} + \varepsilon_c^2 k^2)\right)\right]. \quad (10)$$

Один из корней (10) уходит в $-\infty$ вдоль мнимой оси по асимптотике $\omega(k) \sim i/\tau_D$. Это приводит к экспоненциальному затуханию решения (8). Второй корень (10) конечен и равен известному решению [5, 6]

$$\omega(k) \approx -iMk^2(f''_{cc} + \varepsilon_c^2 k^2). \quad (11)$$

Из соотношений (9) и (11) можно получить критическую длину волны λ_c, выше которой происходит необратимый рост бесконечно малых возмущений концентрации. Находим

$$k_c = 2\pi/\lambda_c = \left(-f''_{cc}/\varepsilon_c^2\right)^{1/2}, \quad f''_{cc} < 0. \quad (12)$$

При $f''_{cc} < 0$ и $\lambda > \lambda_c$ свободная энергия уменьшается и происходит спинодальный распад. Соотношение (12) показывает, что, если состав близок к спинодальному, $f''_{cc} = 0$, критическая длина волны стремится к бесконечности, $\lambda_c \to \infty$ [6].

Мнимая часть частоты (9) при $k < k_c$ равна

$$\omega_\pm = (2\tau_D)^{-1}\left[-1 \pm \left(1 - 4k^2\tau_D\left(f''_{cc} + \varepsilon_c^2 k^2\right)\right)^{1/2}\right]. \quad (13)$$

Здесь знаки плюс и минус соответствуют росту или затуханию решения (8). Раскладывая квадратный корень в (13) по малости $4k^2\tau_D[f''_{cc} + \varepsilon_c^2 k^2] \ll 1$, в локально-равновесном пределе находим: $\lim_{\tau_D\to 0}\omega_+ = -k^2 M\left(f''_{cc} + \varepsilon_c^2 k^2\right)$. Это выражение совпадает с кинетической скоростью роста неустойчивости, полученной Каном [6] для чисто диффузионного режима. Поэтому соотношение (13) можно интерпретировать как кинетический показатель неустойчивости одновременно для диссипативного и баллистического режимов атомного переноса, описываемых уравнением (7). Экстремум (максимальная частота)

$$\omega_m(k_m) = i(2\tau_D)^{-1}\left[-1 + \left(1 + \tau_D(f''_{cc}\varepsilon_c)^2\right)^{1/2}\right] \quad (14)$$

выражения (13) имеет место при

$$k_m = 2\pi/\lambda_m = \left(-f''_{cc}/(2\varepsilon_c^2)\right)^{1/2}, \quad f''_{cc} < 0. \quad (15)$$

Как следует из (15), длина волны λ_m для максимального показателя неустойчивости в $\sqrt{2}$ больше, чем критическая длина λ_c волны (12) нарастания возмущения концентрации.

В теории Кана-Хилльярда показатель неустойчивости при спинодальном распаде определяется выражением (11). Нормируя это выражение на мнимую часть $\omega_m(k_m) = iM(f''_{cc}/2\varepsilon_c)^2$ (которая получается из (14) в пределе $\tau_D \to 0$), находим

$$\omega^*(q)/q^2 = [\omega(k)/\omega(k_m)]/q^2 = 4(1 - q^2), \quad (16)$$

где $q = k/k_c$ и k_c определяется выражением (12).

В гиперболической модели показатель неустойчивости ω_+ определен выражением (13). Поэтому, используя (12) и (14), имеем

$$\omega^*(q)/q^2 = [\omega_+(k)/\omega(k_m)]/q^2 =$$

$$= \frac{1}{q^2}\frac{\left[1 + q^2(1-q^2)\tau_D M(-f''_{cc}/\varepsilon_c)^2\right]^{1/2} - 1}{\left[1 + \tau_D M(-f''_{cc}/\varepsilon_c)^2\right]^{1/2} - 1}. \quad (17)$$

Это соотношение переходит в (16) при $\tau_D \to 0$.

На рис.1 показана зависимость $\omega^*(q)/q^2$ от q^2, даваемая соотношениями (16) и (17). Видно, что теория Кана-Хилльярда предсказывает линейную зависимость (точечная линия на рис.1), которая практически не наблюдается [8]. Однако гиперболическая модель является достаточно гибкой для описания нелинейного поведения (штрих-пунктирная и сплошная линии на рис.1). Такое нелинейное поведение типично наблюдается в экспериментах [7–9]. Покажем, что этой нелинейностью управляет параметр $\tau^* = \tau_D M(-f''_{cc})^2/\varepsilon_c^2$ в выражении (17).

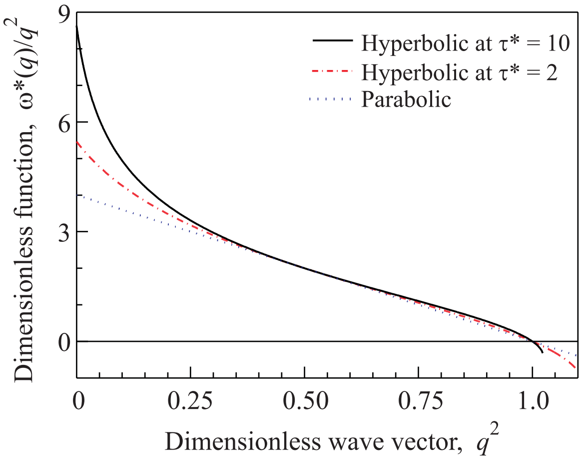

Рис.1. Функция $\omega^*(q^2)/q^2$ для параболического диффузионного уравнения (уравнение Кана-Хилльярда) и гиперболического уравнения спинодального распада. Кривые для гиперболического уравнения даны для различных значений параметра $\tau^* = \tau_D M(-f''_{cc})/[\varepsilon_c^2/(-f''_{cc})] = l_D^2/l_C^2$, который определяет отношение между диффузионной длиной l_D и длиной корреляции l_C

Предполагая, что коэффициент диффузии определяется как $D = -Mf''_{cc}$, введем диффузионную длину $l_D = (D\tau_D)^{1/2}$ и равновесную часть плотности свободной энергии $f_h = f_0c^2(1-c^2)$. Отсюда следует, что $f''_{cc} = 2f_0(1-4c)|_{c=0.5} = -2f_0$, где f_0 – высота барьера. Тогда, параметр τ^* в выражении (17) определяет квадрат отношения между диффузионной длиной l_D и корреляционной длиной $l_C = \varepsilon_c/\sqrt{2f_0}$, так что $\tau^* = l_D^2/[\varepsilon_c^2/(2f_0)]$. Таким образом, увеличение корреляционной длины (относительно длины диффузии) уменьшает параметр τ^*, а нелинейное поведение функции $q^{-2}\omega^*(q)$ переходит в линейный режим Кана и Хилльярда (рис.1).

Показатель неустойчивости может быть сравнен с экспериментальными данными по разделению фаз в стеклах [9]. С этой целью запишем (13) в виде

$$\omega_+ = \frac{\left[1 + 4D\tau_D k^2\left(1 - \varepsilon_c^2 k^2/f''_{cc}\right)\right]^{1/2} - 1}{2\tau_D}. \qquad (18)$$

Кроме того, учтем, что свободная энергия бинарной системы может быть записана как [18]

$$f_h(T,c) = f_0\left[(T/T_c - 1)(c - c_c)^2 + B_0(c - c_c)^4\right], \quad (19)$$

где T_c и c_c – критическая температура и концентрация, соответственно, $T < T_c$, $B_0 > 0$, а феноменологические параметры f_0 и B_0 определяются из эксперимента [8].

На рис.2 показаны экспериментальные данные для зависимости ω_+/k^2 от k^2, полученные на бинарном стекле с разделением фаз [9, 10]. Экспериментальная методика и детали измерений описаны и обсуждены в работах [7, 9, 10]. Эти экспериментальные данные были предметом сравнительного анализа для теорий Кана-Хиллъярда [7] и Лангера-Барона-Миллера [19]. Они показывают нелинейное поведение для $\omega_+(k^2)/k^2$, такое же, например, как при спинодальном распаде в кристаллических бинарных системах [20]. Такое поведение наблюдается обычно в системах с короткодействующим взаимодействием и на начальных этапах спинодального распада [8]. Как следует из рис.2, экспериментальные данные хорошо описываются уравнениями (18) и (19) гиперболической модели при следующих значениях параметров: $D = 2.3 \cdot 10^{-14}$ см^2/с, $\tau_D = 7.2 \cdot 10^{-11}$ с, $\varepsilon_c = 6.2 \cdot 10^{-8}$ см$\cdot\sqrt{\text{Дж/моль}\cdot\text{см}^3}$, $T/T_c = 0.85$, $B_0 = 0.15$, $f_0 = 1.88 \cdot 10^4$ Дж/моль·см^3, $c - c_c = 0.8$ атомной доли.

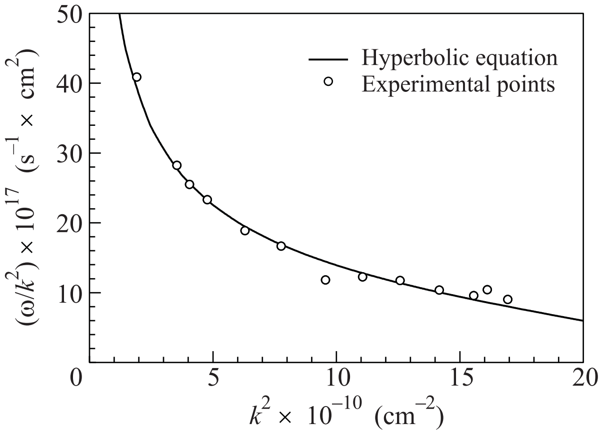

Рис.2. Зависимость ω_+/k^2 от k^2 для гиперболической модели (сплошная линия, уравнения (18) и (19)) и экспериментальные данные по рассеянию видимого света (точки, Андреев и др. [9, 10]). Экспериментальные данные получены для спинодального распада бинарного стекла SiO_2-12 вес.% Na_2O при $T = 803$ K

Рис.2 показывает хорошее согласие между теорией и экспериментом. Такой результат является следствием того, что в дополнение к корреляционной длине $l_C = \varepsilon_c/\sqrt{-f''_{cc}}$ в теории появляется новый масштаб длины – диффузионная длина $l_D = (D\tau_D)^{1/2}$. Это делает теорию достаточно гибкой, чтобы предсказать нелинейное поведение показателя неустойчивости, наблюдаемое в экспериментах (рис.1), и также дает возможность количественного описания эксперимента (рис.2).

В заключение отметим, что гиперболическая модель предсказывает особенности спинодального распада как в системах с короткодействующим взаимодействием, так и в системах с дальнодействием. Изменение соотношения l_D/l_C между диффузионной длиной l_D и длиной корреляции l_C определяет переход между различными режимами: спинодальный распад становится близок к сценарию Кана-Хиллъярда по мере увеличения длины корреляции по сравнению с диффузионной длиной (см. рис.1). При $l_C \approx l_D$ систему можно считать дальнодействующей и имеет место сценарий Кана-Хиллъярда. Этот вывод согласуется с результатами, полученными теоретически [11] и численно [12]. Для короткодействующего взаимодействия, то есть при $l_C < l_D$, кинетика спинодального распада становится отличной от предсказания теории Кана-Хиллъярда. Для $l_C \ll l_D$ эффекты локального неравновесия в диффузионном поле играют важную роль, что проявляется в установлении четкой нелинейности показателя неустойчивости (см. рис.2). Таким образом, отношение двух масштабов, l_D/l_C, управляет механизмом спинодального распада при переходе от короткодействующего взаимодействия к дальнодействующему в процессе разложения фаз.

Работа выполнена по проекту HE-1601/19 немецкого научного фонда (DFG) и в рамках исследовательской программы A/06/27363/Ref. 325 немецкого фонда академических обменов (DAAD).

---

1. H. Jinnai, T. Hashimoto, D. Lee, and S.-H. Chen, Macromolecules **30**, 130 (1997).
2. F. Mallamace, N. Micali, and S. Trusso, J. Phys.: Condensed Matter **8**, A81 (1996).
3. N. F. Bunkin, A. V. Lobeev, and G. A. Lyakhov, УФН **167**, 1069 (1997).
4. J. Mainville, Y. S. Yang, K. R. Elder et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 258 (1997).
5. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
6. J. W. Cahn, Acta Metall. **9**, 795 (1961).
7. V. P. Skripov and A. V. Skripov, УФН **128**, 193 (1979) [Sov. Phys. Usp. **22**, 389 (1979)].
8. K. Binder and P. Fratzl, in *Phase transformations in materials*, Ed. G. Kostorz, Wiley, Weinheim, 2001, p. 409.
9. N. S. Andreev, G. G. Boiko, and N. A. Bokov, J. Non-Cryst. Solids **5**, 41 (1970).
10. N. S. Andreev and E. A. Porai-Koshits, Discuss. Faraday Soc. **50**, 135 (1970).
11. K. Binder, Phys. Rev. A **29**, 341 (1984).
12. M. Laradji, M. Grant, M. J. Zuckermann et al., Phys. Rev. B **41**, 4646 (1990).
13. K. Binder, H. L. Frish, and J. Jäckle, J. Chem Phys. **85**, 1505 (1986).
14. P. Galenko, Phys. Lett. A **287**, 190 (2001).
15. P. Galenko and D. Jou, Phys. Rev. E **71**, 046125 (2005).
16. D. Jou, J. Casas-Vazquez, and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics*, 3rd Ed., Springer, Berlin, 2001; *Rasshirennaja neobratimaja termodinamika*, RCD, Izhevsk, 2006.
17. P. Galenko and V. Lebedev, Phil. Mag. Lett. **87** (2007).
18. E. P. Feldman and L. I. Stefanovich, ЖЭТФ **98**, 1695 (1990) [Sov. Phys. JETP **71**, 951 (1990)].
19. J. S. Langer, M. Bar-on, and H. D. Miller, Phys. Rev. A **11**, 1417 (1975).
20. T. Ujihara and K. Osamura, Acta Mater. **48**, 1629 (2000).