#### А.Ю.Захаров, Н.М.Потапова, В.П.Пузанов\*

# ОБОБЩЕННАЯ РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Институт электронных и информационных систем НовГУ \*ГНЦ РФ ОАО «Уральский институт металлов», Екатеринбург

On the basis of generalised lattice model transformed to the form of Ginzburg-Landau-Cahn-Hilliard, the equations for equilibrium distribution in the multi-component condensed systems are derived. The conditions for heterogeneous distributions of components are obtained. The connections between components characteristics and their interactions with critical state parameters in binary solutions are established. The equilibrium distributions of components in binary solutions with plane interfaces are derived. The connection between concentrating profiles parameters, interatomic potentials characteristics and temperature is established.

# Введение

Свойства реальных материалов в значительной мере предопределяются их неоднородностью на раз-

личных масштабах размеров [1,2]. Это обстоятельство является одним из побудительных моментов теоретического исследования гетерогенных состояний конденсированных систем. Теоретическое исследования в этой области основывается, как правило, на феноменологических моделях Гинзбурга—Ландау— Кана—Хилларда [3-6]. Один из существеннейших недостатков этого подхода заключается в том, что неизвестна связь параметров модели с характеристиками компонентов и их взаимодействий.

Обобщенная решеточная модель (OPM) многокомпонентных конденсированных систем, предложенная в работах [7,8], позволяет в явном виде учесть как различия атомных размеров компонентов (т.е., короткодействующих частей межатомных потенциалов), так и дальнодействующие части межатомных потенциалов. При этом равновесные распределения компонентов в системе описываются системой нелинейных интегральных уравнений, использование которых для расчетов равновесий довольно затруднительно. В работе [9] обобщенная решеточная модель была сведена к теории типа Гинзбурга—Ландау—Кана—Хилларда (ГЛКХ), параметры которой выражаются через характеристики компонентов и их взаимодействий.

Цель данной работы состоит в исследовании границ раздела фаз в растворах на основе обобщенной решеточной модели в приближении типа ГЛКХ.

# Обобщенная решеточная модель — основные уравнения

Свободная энергия Гельмгольца *F* в ОРМ имеет вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{m} \iint_{(V)} K_{i,j}(r - r') n_i(r) n_j(r') dr dr' + T \sum_{i=1}^{m} \int_{0}^{\infty} n_i(r) \ln\left(\frac{n_i(r)}{n(r)}\right) dr; (1)$$

здесь первое слагаемое представляет собой конфигурационную часть свободной энергии, второе — энтропийный член; T — абсолютная температура в энергетических единицах (постоянная Больцмана k равна единице),  $n_i(r)$  — локальная плотность числа частиц i-го компонента;  $n(r) = \sum_i n_i(r)$  — суммарная плотность

числа частиц; т — число компонентов в системе.

Короткодействующая часть межатомных потенциалов может быть учтена путем введение удельных атомных объемов компонентов  $\omega_i$  и условием упаковки

$$\sum_{i=1}^{m} \omega_i n_i(r) - 1 = 0.$$
 (2)

Число частиц  $N_i$  каждого из компонентов в системе фиксируется условием

$$\int_{(V)} n_i(r)dr - N_i = 0.$$
(3)

При отсутствии химических реакций и в пренебрежении термическими дефектами в конденсированной системе равновесное распределение компонентов определяется из требования минимума свободной энергии Гельмгольца (1) при условиях (2) и (3). В результате нахождения равновесного распределения компонентов сводится к решению системы нелинейных интегральных уравнений, в качестве ядер в которых выступают дальнодействующие части межатомных потенциалов. При определенных условиях эта задача может быть существенно упрощена [9].

Если атомные размеры  $a_0$ , радиус действия дальнодействующих частей межатомных потенциалов  $r_0$  и расстояние  $b_0$ , на которых заметно изменяются локальные плотности компонентов, связаны неравенствами  $a_0 < r_0 << b_0$ , то

$$F = \int dr \left\{ -\frac{1}{12} \sum_{i,j} K_{i,j}^{(2)} (\nabla n_i(r), \nabla n_j(r)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{i,j}^{(0)} n_i(r) n_j(r) + T \sum_{i=1}^m n_i(r) \ln\left(\frac{n_i(r)}{n(r)}\right) \right\},$$
(4)

где параметры  $K_{i,j}^{(p)}$  — интегральные характеристики межатомных потенциалов:

$$K_{i,j}^{(p)} = \int K_{i,j}(r') |r'|^p dr'.$$

Из экстремума функционала (4) при дополнительных условиях (2) и (3) легко получить систему уравнений для равновесного распределения компонентов:

$$\frac{1}{6} \sum_{j=1}^{m} K_{i,j}^{(0)} \Delta n_j(r) + \sum_{j=1}^{m} K_{i,j}^{(0)} n_j(r) + T \ln\left(\frac{n_i(r)}{n(r)}\right) - \omega_i \psi(r) - \mu_i = 0,$$
  
$$\sum_{j=1}^{m} \omega_j n_j(r) - 1 = 0,$$
  
$$\int_{(V)} n_i(r) dr - N_i = 0.$$

Здесь Δ — оператор Лапласа.

# Гетерогенные состояния и составы сосуществующих фаз в бинарных растворах

Рассмотрим задачу о пространственных распределениях компонентов в бинарном (m = 2) растворе с одинаковыми удельными объемами компонентов ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ,  $n(r) = \text{const} = 1/\omega$ ). В это м случае функционал (4) зависит от одной независимой переменной  $y(r) = \omega n_1(r) = \frac{n_1(r)}{n(r)}$  — локальной мольной доли первого компонента и имеет вид

$$F = \int dr \left\{ -\frac{1}{12\omega^2} K^{(2)} (\nabla y(r))^2 + \frac{1}{2\omega^2} \left[ K^{(0)} y^2(r) - Q^{(0)} y(r) + K^{(0)}_{22} \right] + \frac{T}{\omega} \left[ y(r) \ln y(r) + (1 - y(r)) \ln(1 - y(r)) \right] \right\},$$
(5)

где

$$\begin{cases} K^{(2)} = \sum_{i,j=1}^{2} (-1)^{i+j} K^{(2)}_{ij}, \\ K^{(0)} = \sum_{i,j=1}^{m} (-1)^{i+j} K^{(0)}_{ij}, \\ Q^{(0)} = 2K^{(0)}_{22} - K^{(0)}_{12} - K^{(0)}_{21}. \end{cases}$$

Необходимое и достаточное условие математической корректности приближения (5) имеет вид

$$K^{(2)} < 0,$$
 (6)

поскольку в противном случае функционал (5) неограничен снизу.

Из экстремума свободной энергии при дополнительном условии

$$\int y(r)dr - N_1 = 0,$$
 (7)

(*N*<sub>1</sub> — суммарное число атомов первого компонента) имеем:

$$\frac{1}{6}K^{(0)}\Delta y(r) + f(y(r)) = 0, \tag{8}$$

где

$$f(y) = K^{(0)}y - \frac{Q^{(0)}}{2} + \omega T \ln\left(\frac{y}{1-y}\right) - \mu, \qquad (9)$$

μ — химический потенциал, определяемый из условия сохранения баланса (7) между компонентами системы.

Уравнение (8) описывает равновесное распределение компонентов в бинарном растворе. Подчеркнем, что в общем случае химический потенциал µ зависит не только от локального состава раствора, но и от его производных по пространственным переменным.

Действительно, в глубине каждой из фаз  $\Delta y(r) = 0$ , поэтому функция f(y) обращается в нуль для каждого из состава сосуществующих фаз. При любых значениях параметров  $K^{(0)}$ ,  $Q^{(0)}$  и температуры T функция f(y) на промежутке (0,1) изменяется от  $-\infty$  до  $+\infty$ , поэтому на указанном промежутке она имеет, по меньшей мере, один корень, который в случае его единственности соответствует однородному распределению компонентов.

При изменении параметров, сопровождающихся появлением новых корней функции f(y), обращается в нуль и ее производная f'(y). Поэтому в критической точке удовлетворятся следующие уравнения относительно неизвестных температуры T и состава y:

$$\begin{cases} K^{(0)}y - \frac{Q^{(0)}}{2} + \omega T \ln\left(\frac{y}{1-y}\right) - \mu = 0, \\ K^{(0)} + \frac{\omega T}{y(1-y)} = 0. \end{cases}$$
(10)

Отсюда следует условие существования фазового перехода в системе

$$K^{(0)} = \sum_{i,j=1}^{2} (-1)^{i+j} K^{(0)}_{ij} < 0,$$

известное как условие Горского—Брэгга—Вильямса. После исключения температуры найдем замкнутое уравнение для критического состава:

$$\frac{\left(\frac{Q^{(0)}}{2} + \mu\right)}{K^{(0)}} = y - y(1 - y)\ln\left(\frac{y}{1 - y}\right).$$
 (11)

Правая часть уравнения монотонно возрастает на промежутке 0 < y < 1, и ее значения также заключены между 0 и 1. Поэтому при условии, что левая часть уравнения (11) принадлежит промежутку (0,1), данное уравнение имеет единственное решение  $y_c$ , которое при известных значениях параметров не составляет труда найти численными методами. Будем считать, что критический состав  $y_c$  системы известен. Критическую температуру  $T_c$  найдем из второго уравнения системы (10):

$$T_c = -\frac{K^{(0)}}{\omega} y_c (1 - y_c) \,.$$

Исключим  $K^{(0)}$  и  $Q^{(0)}$  в функции (9) и получим уравнение, связывающее составы сосуществующих фаз с температурой

$$y - y_c = y_c \left(1 - y_c\right) \left[ \left(\frac{T}{T_c}\right) \ln\left(\frac{y}{1 - y}\right) - \ln\left(\frac{y_c}{1 - y_c}\right) \right].$$
(12)

#### Концентрационный профиль

В предыдущем разделе найдены составы сосуществующих фаз в бинарном растворе при температуре ниже критической  $T_c$ . Рассмотрим теперь распределение компонентов в переходной области между сосуществующими фазами макроскопических размеров, т.е. концентрационный профиль для случай плоской границы раздела фаз. Ось абсцисс направлена по нормали к поверхности. Тогда локальный состав раствора при  $T < T_c$  зависит только от координаты x, и уравнение (8) для распределения компонентов становится обыкновенным дифференциальным уравнением:

$$\frac{1}{6}K^{(2)}y''(x) + K^{(0)}y(x) + \omega T \ln\left(\frac{y(x)}{1-y(x)}\right) - \left\lfloor\frac{Q^{(0)}}{2} + \mu\right\rfloor = 0.$$

Оно допускает понижение порядка:

$$\frac{K^{(2)}}{12} [y'(x)]^2 + K^{(0)} \frac{y^2}{2} - \left\lfloor \frac{Q^{(0)}}{2} + \mu \right\rfloor y + \omega T [y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] = C_1.$$
(13)

Константу интегрирования  $C_1$  найдем из условия обращения в нуль величины y'(x) в глубине фазы при равновесных значениях составов

$$C_1 = K^{(0)} \frac{\widetilde{y}^2}{2} - \left[\frac{\underline{Q}^{(0)}}{2} + \mu\right] \widetilde{y} + \omega T[\widetilde{y} \ln \widetilde{y} + (1 - \widetilde{y})\ln(1 - \widetilde{y})],$$

где  $\tilde{y}$  — предельное значение функции y(x) в глубине любой из сосуществующих фаз, определяемое из уравнения (12).

Уравнение (13) имеет вид

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = F(y) - F(\tilde{y}), \tag{14}$$

где

$$F(y) = \frac{12}{K^{(2)}} \left\{ K^{(0)} \frac{y^2}{2} - \left[ \frac{Q^{(0)}}{2} + \mu \right] y + \omega T[y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)] \right\}.$$
 (15)

Разделим переменные в уравнении (14) и найдем

$$\psi(y) = \int_{y_0}^{y} \frac{dy}{\sqrt{F(y) - F(\widetilde{y})}} = x,$$
 (16)

где  $y_0$  — константа интегрирования, определяемая выбором начало координат оси абсцисс; знак «плюс» или «минус» перед радикалом может быть выбран произвольно, поскольку смена знака соответствует изменению направления оси абсцисс на противоположное.

Уравнение (16) определяет зависимость локаль-

ного состава *у* от координаты *x*. Интеграл в левой части этого уравнения с учетом явного вида (15) функции F(y) в элементарных или каких-либо известных специальных функциях не выражается. Тем не менее, могут быть исследованы его качественные свойства. При  $x \to \pm \infty$  переменная *y* стремится к составам первой и второй фаз  $y_{1,2}$  соответственно; поэтому интеграл в левой части при  $y = y_{1,2}$  расходится. Это возможно лишь при условии, что функция  $F(y) - F(\tilde{y})$  в точках  $y = y_1$  и  $y = y_2$  имеет корни не ниже второго порядка. Действительно, в указанных точках обращается в нуль не только функция  $F(y) - F(\tilde{y})$ , но и ее производная. Это следует из того, что функция f(y), определяемая выражением (9), удовлетворяет соотношению

$$\frac{d}{dy}[F(y) - F(\tilde{y})] = f(y)$$

и обращается в нуль при  $y = y_{1,2}$  в силу первого из уравнений системы (10). Третья производная функции  $F(y) - F(\tilde{y})$  обращается в нуль только при  $T = T_c$ , поэтому при  $T < T_c$  функция  $F(y) - F(\tilde{y})$  в точках  $y_1$  и  $y_2$  имеет корни второго порядка. Кроме того, из уравнения (16) следует *монотонность* функции y(x). Примем для определенности, что  $y_1 < y_2$ . Тогда  $y_1 \le y \le y_2$ . Отсюда следует, что  $F(y) - F(\tilde{y})$ допускает представление в форме

$$F(y) - F(\tilde{y}) = (y - y_1)^2 (y_2 - y)^2 \varphi(y), \qquad (17)$$

где  $\varphi(y)$  — медленно изменяющаяся на промежутке [ $y_1, y_2$ ] положительная функция.

Обозначим через  $m^2$  и  $M^2$  соответственно наименьшее и наибольшее значения этой функции на промежутке  $[y_1, y_2]$  (m, M > 0). Отсюда и из (17) следует двухсторонняя оценка интеграла (16) при  $y_0 = \frac{y_1 + y_2}{2}$ :

$$\frac{1}{M(y_2 - y_1)} \ln \left| \frac{y - y_1}{y_2 - y} \right| \le \int_{\frac{y_1 + y_2}{2}}^{y} \frac{dy}{\sqrt{F(y) - F(\tilde{y})}} = x \le \frac{1}{m(y_2 - y_1)} \ln \left| \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} \right|$$

Из этих неравенств нетрудно получить двустороннюю оценку для функции y(x):

$$\frac{y_1 + y_2 \exp[m(y_2 - y_1)x]}{1 + \exp[m(y_2 - y_1)x]} \le y(x) \le \frac{y_1 + y_2 \exp[M(y_2 - y_1)x]}{1 + \exp[M(y_2 - y_1)x]}$$

Рассмотрим два предельных случая.

1. Окрестность критической точки  $|T - T_c| \ll T_c$ .

Тогда  $|y_2 - y_1| \ll \frac{y_1 + y_2}{2}$ . В этом случае толщина  $\xi$  переходного слоя между фазами существенно зависит от температуры:

$$\xi \approx \left[\frac{-K^{(2)}}{3\omega(T_c - T)}\right]^{1/2}$$

(заметим, что в соответствии с (6) параметр  $K^{(2)}$  отрицателен). Этот результат согласуется с известным среднеполевым приближением.

2. Случай низких температур:  $T << T_c$ . В этом случае имеем

$$\xi \approx \left[ \frac{|K^{(2)}|}{\max\{|K^{(0)}|, |Q^{(0)}|\}} \right]^{1/2},$$

т.е. толщина переходного слоя фазами практически не зависит от температуры.

#### Заключение

Основные результаты, полученные в данной работе, состоят в следующем.

1. Выведены уравнения, связывающие распределение компонентов в конденсированных системах с характеристиками компонентов и их взаимодействий.

2. Получено точное решение уравнения равновесного распределения компонентов бинарного раствора для случая плоской границы раздела фаз.

3. Установлена связь между характеристиками межатомных потенциалов компонентов бинарного раствора и толщиной переходного слоя между фазами как в окрестности критической точки, так и в пределе низких температур.

1. Пузанов В.П., Кобелев В.А. Структурообразование из

мелких материалов с участием жидких фаз. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 634 с.

- Пузанов В.П., Кобелев В.А. Введение в технологии металлургического структурообразования. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 501 с.
- Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. Vol.28. No.2. P.253-257.
- Metiu H., Kitahara K., Ross J. // J. Chem. Phys. 1976. Vol.65. No.1. P.393-396.
- Parra I.E., Cordero-Gracia M., Gomez M. // J. Chem. Phys. 2007. Vol.126. No.5. 054512.
- Kirkaldy J.S. // Reports Progr. Phys. 1992. Vol.55. No.6. P.723-796.
- Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С.173-181.
- Захаров А.Ю., Терехов С.В. // ФММ. 1985. Т.59. №2. С.261-268.
- Захаров А.Ю., Захаров М.А., Логинова О.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т.30. №10. С.17-25.