

## Динамика перераспределения примеси на границах фаз растворов: фазово-полевой подход

В. Г. Лебедев<sup>1)</sup>

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067 Ижевск, Россия

Институт математики, информационных технологий и физики,  
Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 20 декабря 2021 г.

После переработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 28 декабря 2021 г.

Предложена термодинамически согласованная фазово-полевая модель локально-неравновесного затвердевания двухфазных концентрированных бинарных растворов. В основе модели лежит разделение концентрационного поля примеси на независимые поля концентраций, формально определенные во всем доступном пространстве, для каждой из фаз. Уравнения динамики примеси следуют из разделения полного закона сохранения примеси на отдельные фазы. Уравнение фазового поля и выражения для потоков получены из общих принципов неравновесной термодинамики. Особенностью полученных уравнений является захват примеси растущей фазой при движении границы раздела. Диффузионный поток разделен по процессам и по фазам. Полученная модель апробирована с помощью численного моделирования одномерной задачи направленного затвердевания раствора Si–As.

DOI: 10.31857/S1234567822040085

Исследование фазовых превращений в материалах остается актуальным направлением до настоящего времени [1, 2]. Теоретическое описание превращений в растворах, находящихся в неравновесных условиях, затруднено проблемой перераспределения примеси вблизи границ фаз [3]. Основы современного понимания превращений в концентрированных растворах с резкой границей между фазами предложены Хиллертом [4]. Для систем с диффузной границей такая задача далека от завершения. Она является существенной как для правильного описания процессов структурообразования [5] в концентрированных растворах [6], так и, в конечном счете, для разработки компьютерных систем прогнозирования микроструктуры [7]. Именно на понятии диффузной границы (точнее метода фазового поля [8]) основаны все последние достижения в численном моделировании фазовых переходов [9, 10]. По принципу соответствия, движущие силы в картине резкой границы должны адекватно проявлять себя также в рамках фазово-полевой картины.

Фактически последней работой, традиционно не заострявшей вопрос о перераспределении примеси на границе фаз для фазового поля [11], была ЕФКР-модель [12]. На сегодня, в рамках фазового поля, из-

вестно несколько вариантов взаимодействия фаз на границе и определения движущих сил фазовых превращений в растворах [13–15]. Однако все они обладают теми или иными недостатками, существующими до сегодняшнего дня. В данной работе развивается идея о введении диссипативных источников, но, в отличие от работы [14], согласованных с процессами тепло-массо-переноса на границе фаз. Динамика примеси в рамках предложенной модели апробируется на численном моделировании фазового перехода в расплаве Si–As в задаче направленного затвердевания.

Рассмотрим неравновесное затвердевание бинарного раствора, состоящего из растворителя и некоторого количества примеси с мольной концентрацией  $x$  при постоянной температуре  $T$  и постоянном давлении. Будем полагать, что в системе сосуществуют две различные термодинамически равновесные фазы  $\alpha$  ( $\alpha = L, S$ ), ассоциированные с жидкой ( $L$ ) и твердой ( $S$ ) фазами. Мольные концентрации примеси в фазах обозначим как  $x^\alpha$ , полагая, что каждая из функций определена во всем пространстве. Пренебрегая изменением плотности вещества при фазовых переходах ( $\rho/\mu = \text{const}$ ), и, соответственно, внутренними напряжениями в системе (считая, что давление внутри фаз постоянно), для описания термодинамически равновесных состояний раствора используем супер-

<sup>1)</sup>e-mail: lvg@udsu.ru

позицию объемных плотностей потенциалов Гиббса фаз  $G^\alpha(x^\alpha, T)$ :

$$G_{eq} = \sum_{\alpha} p^\alpha(\varphi) \tilde{G}^\alpha(x^\alpha, T) + Wg(\varphi), \quad (1)$$

где  $\tilde{G}^\alpha = \rho G^\alpha / \mu$ ,  $\tilde{G}^\alpha$  – объемная плотность, а  $G^\alpha$  – мольная плотность потенциала Гиббса фазы  $\alpha$ . Модельные интерполяционные функции

$$g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2$$

$$p^S(\varphi) = 1 - p^L(\varphi) = p(\varphi) \equiv \varphi^2(3 - 2\varphi),$$

позволяют описывать термодинамические характеристики многофазных систем с помощью переменной фазового поля  $\varphi$  [16], являющейся параметром порядка фазового превращения. Функция  $Wg(\varphi)$  определяет потенциальный барьер между равновесными состояниями, выбор функций  $p^\alpha(\varphi)$  связан с требованием монотонности на интервале  $[0, 1]$  и граничными условиями равенства нулю производных  $p^\alpha$  по  $\varphi$  на концах единичного интервала, необходимыми для устойчивости термодинамических фаз [17].

Критическая динамика термодинамических переменных и фазового поля определяется функционалом энергии Гиббса локально-равновесной системы вида (1), дополненных, в силу аддитивности, неравновесными вкладками: поверхностной энергией границы раздела между фазами, описываемой градиентным слагаемым  $\frac{1}{2}\varepsilon^2(\nabla\varphi)^2$  [16] и локальной неравновесностью, представленной квадратичными выражениями [18] для скорости изменения параметра порядка для несохраняющихся величин ( $\dot{\varphi}$  для фазового поля) и потоков для сохраняющихся величин (поток  $\mathbf{J}$  для концентрации примеси). Полная энергия Гиббса двухфазного раствора  $G^{sol}$  будет иметь вид:

$$G^{sol}(t) = \int \left[ G_{eq} + \frac{1}{2}\varepsilon^2(\nabla\varphi)^2 + \frac{1}{2}\beta\mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}\gamma\dot{\varphi}^2 \right] dV, \quad (2)$$

где  $dV$  – элемент объема в пространстве. Коэффициент  $\varepsilon^2$  характеризует поверхностную энергию границы раздела фаз, в то время как кинетические коэффициенты  $\beta$  и  $\gamma$  определяют влияние потоков и скоростей изменения несохраняющегося параметра порядка на релаксацию неравновесной системы.

Вывод уравнений динамики основан на требовании монотонного уменьшения энергии Гиббса со временем. Предполагая, для простоты, бесконечность системы в пространстве, находим, что дифференцирование энергии Гиббса (2) по времени приводит к выражению:

$$\frac{d}{dt}G^{sys}(t) = \int \left[ \left( \sum_{\alpha} \tilde{G}^\alpha p^{\alpha'} + Wg' \right) \dot{\varphi} + \sum_{\alpha} \mu^\alpha p^\alpha \dot{x}^\alpha - \dot{\varphi} \varepsilon^2 \nabla^2 \varphi + \beta \mathbf{J} \dot{\mathbf{J}} + \gamma \dot{\varphi} \ddot{\varphi} \right] dV, \quad (3)$$

где использованы следующие обозначения:  $p^{\alpha'} \equiv \partial p^\alpha / \partial \varphi$ ,  $g' \equiv \partial g / \partial \varphi$ ,  $\dot{\varphi} \equiv \partial \varphi / \partial t$ ,  $x^\alpha \equiv \partial x^\alpha / \partial t$ . Далее для определенности примем, что жидкой фазе ( $L$ ) соответствует  $\varphi = 0$ , а твердой ( $S$ ) –  $\varphi = 1$ .

Разделим закон сохранения примеси на отдельные фазы как:

$$p^\alpha \dot{x}^\alpha = -\dot{\varphi} \theta^\alpha \sum_{\beta} x^\beta p^{\beta'} - p^\alpha \nabla \cdot \mathbf{J} - q^\alpha. \quad (4)$$

Если отбросить источники и диффузию, то слагаемые с  $\theta^\alpha$  в соотношениях (4) описывают захват примеси движущимся фронтом. Действительно, при движении фазового поля, вся примесь из убывающей фазы попадает в растущую фазу. Поэтому далее для краткости будем называть полученную модель как модель с захватом примеси, или сокращенно – ИСМ (*impurity capture model*). Диссипативные источники  $q^\alpha$  связаны с произволом, возникающим из-за разделения полного закона сохранения на отдельные фазы в ИСМ. При выполнении условий

$$\theta^S + \theta^L = 1, \quad q^L + q^S = 0,$$

сумма уравнений (4) по фазам приводит к общему закону сохранения примеси во всем пространстве

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (5)$$

где  $\mathbf{J}$  – диффузионный поток примеси,  $\xi$  – средняя по фазам концентрация примеси.

$$\xi = \sum_{\alpha} p^\alpha x^\alpha. \quad (6)$$

Функции  $\theta^\alpha \equiv \theta(\dot{\varphi}^\alpha)$  в уравнении (4) определяются функцией Хэвисайда

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \\ \frac{1}{2}, & x \equiv 0, \end{cases} \quad (7)$$

поэтому условие  $\dot{\varphi}^\alpha(\theta^S + \theta^L) = \dot{\varphi}^\alpha$  выполняется по определению.

Подставляя уравнения (4) в производную (3), из требования монотонного убывания функционала энергии Гиббса при релаксации к равновесию определяем диффузионные потоки и уравнение для фазового поля:

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}} + \mathbf{J} = -M_D \nabla \left( \sum_{\alpha} p^\alpha \mu^\alpha \right), \quad (8)$$

$$\tau_\varphi \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = M_\varphi (\varepsilon^2 \nabla^2 \varphi - Wg' - \Delta \Omega p'), \quad (9)$$

где движущие силы миграции границы равны:

$$\Delta\Omega = G^S(x^S) - G^L(x^L) - \Delta x \sum_{\alpha} \theta^{\alpha} \mu^{\alpha}(x^{\alpha}), \quad (10)$$

$\Delta x = x^S - x^L$ ,  $\tau_D = \gamma M_D$  – время релаксации потока примеси,  $M_D > 0$  – коэффициент мобильности для  $B$ -атомов,  $\tau_{\varphi} = \beta M_{\varphi}$  – время релаксации скорости изменения фазового поля и  $M_{\varphi} > 0$  – коэффициент мобильности фазового поля. Получившееся выражение (10) точно соответствует определению движущих сил в работе [4].

Для определения диссипативных источников заметим, что в силу линейности, потоки есть частные решения уравнения (8), соответствующие неоднородностям в правой части. Разделим полный поток на диффузионный (фиковский)  $\mathbf{J}_F$  и сегрегационный  $\mathbf{J}_S$ :

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_F + \mathbf{J}_S,$$

определяя  $\mathbf{J}_S$  как частное решение уравнения

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}}_S + \mathbf{J}_S = -M_D \Delta \mu \nabla p, \quad (11)$$

соответствующее неоднородному источнику  $\Delta \mu \nabla p$ , где  $\Delta \mu = \mu^S - \mu^L$ . Для диффузионной части потока имеем уравнение

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}}_F + \mathbf{J}_F = -M_D \sum_{\alpha} p^{\alpha} \nabla \mu^{\alpha}, \quad (12)$$

связывающее фиковский поток  $\mathbf{J}_F$  с неоднородностью химпотенциала. С учетом того, что при затвердевании процесс вытеснения примеси (сегрегация) может наблюдаться только в убывающей (более неупорядоченной) фазе, определим диссипативные источники  $q^S$ ,  $q^L$  в рамках ИСМ как

$$q^S = -q^L = -p^S \nabla \cdot \mathbf{J}_S. \quad (13)$$

Такое определение диссипативных источников на границах фаз позволяет избавиться от сегрегации в твердой фазе и полностью замкнуть модель ИСМ для бинарных растворов.

В итоге, уравнения диффузии (4) при затвердевании раствора в ИСМ примут вид

$$\begin{cases} p^S \dot{x}^S = -\dot{\varphi} \Delta x p' - p^S \nabla \cdot \mathbf{J}_F, \\ p^L \dot{x}^L = -p^L \nabla \cdot \mathbf{J}_F - \nabla \cdot \mathbf{J}_S. \end{cases} \quad (14)$$

При условии положительности мобильностей, уравнения (9)–(12), (14) гарантируют невозрастание энергии Гиббса и выполнение закона сохранения вещества для примеси.

Для численного моделирования полученной ИСМ-модели, в целях простоты, пренебрежем локально-неравновесным вкладом в уравнениях (9), (11), (12), полагая значения  $\tau_D = 0$  и  $\tau_{\varphi} = 0$ . В этом случае уравнения (14) сводятся к виду:

$$\begin{cases} p^S \dot{x}^S = -\dot{\varphi} \Delta x p' + p^S \nabla \left( \sum_{\alpha} p^{\alpha} D_{\alpha} \nabla x^{\alpha} \right), \\ p^L \dot{x}^L = p^L \nabla \left( \sum_{\alpha} p^{\alpha} D_{\alpha} \nabla x^{\alpha} \right) + \nabla \left( M_D \Delta \mu \nabla p \right), \end{cases} \quad (15)$$

где коэффициенты диффузии определены через диффузионную мобильность:

$$D_{\alpha} = M_D \frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}}.$$

Умножая последнее соотношение на  $p^{\alpha}$  и суммируя по  $\alpha$ , находим обратную связь:

$$M_D = \frac{\sum_{\alpha} p^{\alpha} D_{\alpha}}{\sum_{\alpha} p^{\alpha} (\partial \mu^{\alpha} / \partial x^{\alpha})}. \quad (16)$$

В силу того, что на границах диффузного межфазного слоя уравнения (15) плохо определены, удобно использовать среднюю по фазам концентрацию (6), уравнение для которой

$$\dot{\xi} = \nabla \left( M_D \nabla \left( \sum_{\alpha} p^{\alpha} \mu^{\alpha}(x^{\alpha}) \right) \right) \quad (17)$$

хорошо определено в обеих фазах.

В целях простоты рассмотрим одномерную задачу затвердевания раствора Si–As на бесконечном интервале при заданном переохлаждении (при постоянной температуре  $T = \text{const}$ , которая меньше температуры ликвидуса при заданной концентрации  $T < T_L(x^L)$ ). Будем полагать, что направление движения фронта совпадает с положительным направлением оси  $z$ .

Из стационарного одномерного решения уравнения (9) вида

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} \left( 1 - \tanh \left( \frac{z - z_0}{2\delta} \right) \right), \quad (18)$$

где  $\delta$  – полуширина,  $z_0$  – положение диффузной границы, находим соотношения [17]

$$\varepsilon^2 = 6\sigma\delta, \quad W = \frac{3\sigma}{\delta}, \quad (19)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

Для перехода к безразмерным переменным в уравнениях (9), (10), (15), (17) сделаем замену  $z \rightarrow z\delta$

и  $t \rightarrow t\delta^2/\nu$ , выразив мобильность фазового поля через параметр  $\nu$  [19]:

$$M_\varphi = \frac{\nu}{6\sigma\delta}. \quad (20)$$

В этом случае уравнение для фазового поля в одномерном случае будет иметь вид

$$\dot{\varphi} = \nu \left( \varphi'' - \frac{1}{2}g' - \Delta\tilde{\Omega}p' \right), \quad (21)$$

где  $\Delta\tilde{\Omega} = \Delta\Omega\delta/6\sigma$  выступает в роли безразмерной движущей силы фазового перехода,  $\varphi'' = \partial^2\varphi/\partial z^2$ .

При переходе к безразмерным переменным вид уравнений (15) и (17) изменится только за счет переопределения координат, времени и коэффициента диффузии

$$D^\alpha \rightarrow \bar{D}^\alpha = D^\alpha/\nu.$$

Численное моделирование уравнений (15), (17), (21) выполнялось на конечном интервале длины  $L$ . Для имитации бесконечного интервала, при приближении границы фронта к правой границе, выполнялся сдвиг в противоположном направлении. На границах расчетной области выставлялись однородные граничные условия фон Неймана. Для численного интегрирования уравнений использован следующий алгоритм:

- явно выполнялся шаг по времени для фазового поля при заданных концентрациях;
- по явной схеме для (17) находились новые значения  $\xi$  во всей расчетной области;
- в интервале  $0 \leq p \leq 1/2$  решалось уравнение для  $x^L$ , в интервале  $1/2 \leq p \leq 1$  определялось  $x^S$  из системы (14);
- недостающая концентрация внутри диффузной границы восстанавливалась по  $\xi$  из соотношения (6);
- в областях, где доли второй фазы малы ( $p(\varphi) < \varepsilon$  или  $p(\varphi) > 1 - \varepsilon$ , при  $\varepsilon < 10^{-8}$ ), считалось, что концентрация второй фазы совпадает с концентрацией в преобладающей фазе.

Для верификации модели рассмотрим численное моделирование изотермического процесса направленного затвердевания в расплаве Si-As. Из общей теории [20] затвердевания следует, что в этом случае могут наблюдаться два сценария. В первом случае, если переохлаждение (отклонение от температуры ликвидуса) задано вне двухфазной зоны диаграммы равновесия (ниже солидуса), должен наблюдаться

квазистационарный режим движения фронта (движение с определенной постоянной скоростью). Этот случай отмечен как  $\Delta T_1$  на рис. 1. Во втором случае,

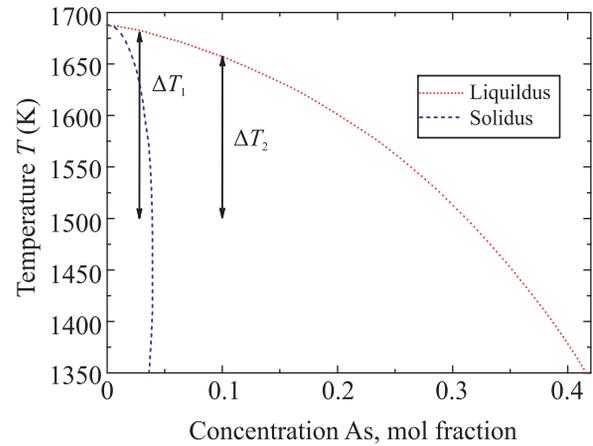


Рис. 1. (Цветной онлайн) Часть равновесной диаграммы Si-As и переохлаждение системы  $\Delta T_2$  внутри и  $\Delta T_1$  вне двухфазной зоны

если переохлаждение соответствует области двухфазной зоны, движение фронта (при заданной температуре) происходит до установления концентрационного равновесия в растворе, случай  $\Delta T_2$ , рис. 1. Для численного решения были использованы параметры из табл. 1. Потенциалы Гиббса взяты из работы [21]. Характер движения фронта затвердевания полностью подтверждается численными расчетами. На рисунке 2 представлены сформировавшиеся про-

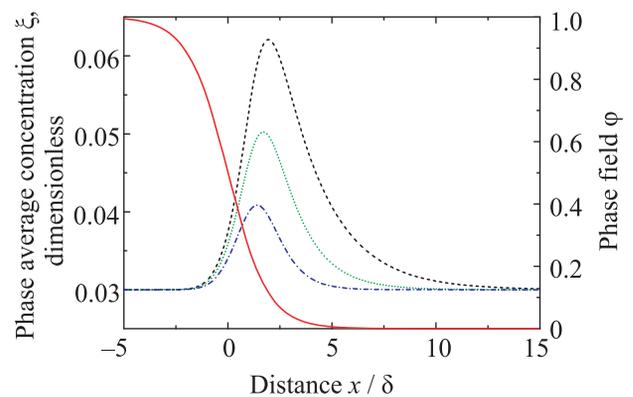


Рис. 2. (Цветной онлайн) Профили средней концентрации при разных переохлаждениях  $\Delta T$  в интервале  $40 \text{ K} \leq \Delta T \leq 200 \text{ K}$ . Красная сплошная линия соответствует профилю фазового поля. Черная штриховая линия соответствует установившемуся профилю средней по фазам концентрации  $\xi$  при переохлаждении на величину  $\Delta T = 41 \text{ K}$ , зеленый пунктир – при переохлаждении  $\Delta T = 45 \text{ K}$ , синий штрих-пунктир – при переохлаждении  $\Delta T = 60 \text{ K}$

фили примеси относительно положения фронта, задаваемого фазовым полем. Отметим, что движение фронта происходит с полным захватом примеси, т.е. концентрации примеси в жидкой и твердых фазах совпадают. На рисунке 3 представлен график зави-

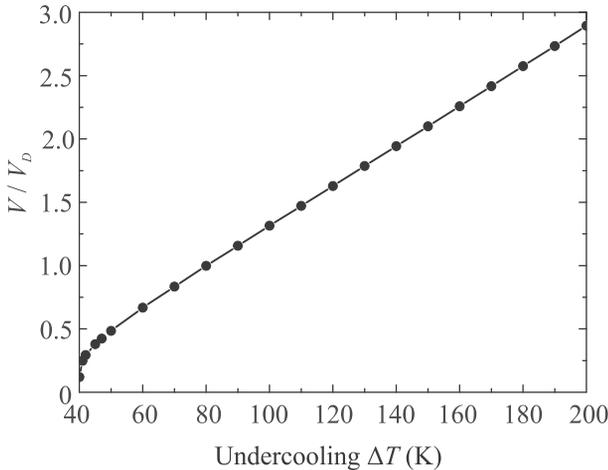


Рис. 3. Зависимость скорости движения фронта от переохлаждения системы  $\Delta T$

симости скорости движения фронта от величины переохлаждения в растворе. Из приведенного графика видно, что при больших переохлаждениях наблюдается линейная зависимость  $V(\Delta T)$ . Такая зависимость, в общем случае, не характерна для  $V(\Delta T)$ , являясь, в данном случае, артефактом вида потенциалов Гиббса для Si-As. Кроме того, из графика  $V(\Delta T)$  видно, что при переохлаждениях  $T \leq 40$  К движение фронта происходит уже по второму варианту.

Таблица 1. Параметры для расплава Si-0.1 ат. % As [19]

Величина	Значение
$v_m$	$1.2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$
$D_L$	$1.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$
$D_S$	$3 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$
$\sigma$	$0.477 \text{ Дж}/(\text{м}^2)$
$M_\varphi$	$8.777 \text{ м}^3/(\text{Дж} \cdot \text{с})$
$\nu$	$1.22 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$
$\delta$	$1.875 \cdot 10^{-9} \text{ м}$

Поведение фронта затвердевания  $\Delta T = 200$  К для второго варианта представлено на рис. 4, где показаны профили концентрации относительно фазового поля. Из рисунка 4 видно, что эти профили выравниваются, принимая в итоге вид ступеньки. Параллельно с процессом релаксации концентрации, граница фронта движется, постоянно замедляясь, до полной остановки в равновесии.

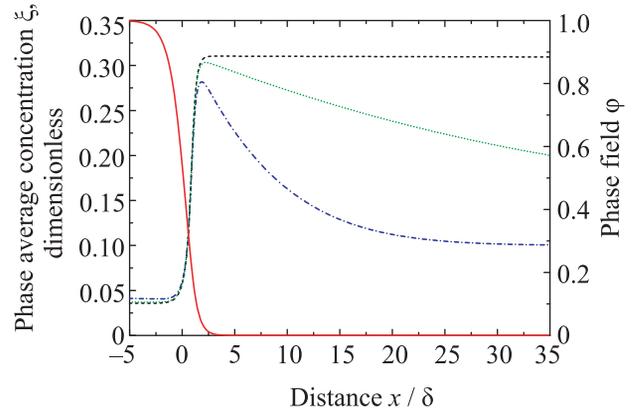


Рис. 4. (Цветной онлайн) Профили средней по фазам концентрации в разные моменты времени относительно положения фазового поля при переохлаждении  $\Delta T = 200$  К. Красная сплошная линия соответствует профилю фазового поля. Черная штриховая линия соответствует установившемуся профилю средней по фазам концентрации  $\xi$  в момент времени  $t_3$ , зеленый пунктир – в момент  $t_2$ , синий штрих-пунктир – в момент  $t_1$ , такие, что  $t_1 < t_2 < t_3$

Таким образом, в работе получены уравнения термодинамически согласованной модели затвердевания бинарных концентрированных растворов. Особенностью модели является учет захвата примеси растущей фазой и сегрегационного потока примеси в неупорядоченной фазе. Численное моделирование затвердевания расплава Si-As и сравнение с известными ранее результатами показывает адекватность модели и ее пригодность для использования в задачах моделирования микроструктуры материалов.

1. Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, Письма в ЖЭТФ **113**(5), 341 (2021).
2. В. В. Бражкин, Т. И. Дюжева, И. П. Зибров, Письма в ЖЭТФ **114**(8), 541 (2021).
3. P.K. Galenko, V. Ankudinov, K. Reuther, M. Rettenmayr, A. Salhoumi, and E.V. Kharanzhevskiy, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **377**, 2143, 20180205 (2019).
4. M. Hillert and V. Rettenmayr, Acta Mater. **51**, 2803 (2003).
5. I. Singer-Loginova and H.M. Singer, Rep. Prog. Phys. **71**, 106501 (2008).
6. M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: their thermodynamic basis*, Cambridge University Press, UK, Cambridge (2008).
7. <http://web.micress.de/> from 10.11.2021.
8. N. Provatas and K. Elder, *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim (2010).

9. T. Pinomaa, M. Lindroos, M. Walbrühl, N. Provatas, and A. Laukkanen, *Acta Mater.* **184**, 1, (2020).
10. B. Bottger, M. Apel, M. Budnitzki, J. Eiken, G. Laschet, and B. Zhou, *Comput. Mater. Science* **184**, 109909 (2020).
11. N. A. Ahmad, A. A. Wheeler, W. J. Boettinger, and G. B. McFadden, *Phys. Rev. E* **58**(3), 3436 (1998).
12. B. Echebarria, R. Folch, A. Karma, and M. Plapp, *Phys. Rev. E* **70**(6), 061604 (2004).
13. M. Plapp, *Phys. Rev. E* **84**(3), 031601 (2011).
14. I. Steinbach, L. Zhang, and M. Plapp, *Acta Mater.* **60**, 2689 (2012).
15. H. F. Wang, P. K. Galenko, X. Zhang, W. W. Kuang, F. Liu, and D. M. Herlach, *Acta Mater.* **90**, 982 (2015).
16. S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085 (1979).
17. D. Kessler, *J. Cryst. Growth* **224**, 175 (2001).
18. P. Galenko and D. Jou, *Phys. Rev. E* **71**, 046125 (2005).
19. P. K. Galenko, E. V. Abramova, D. Jou, D. A. Danilov, V. G. Lebedev, and D. M. Herlach, *Phys. Rev. E* **84**, 041143 (2011).
20. W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Switzerland (1992).
21. S. Li, J. Zhang, and P. Wu, *J. Cryst. Growth* **312**, 982 (2010).