

PACS: 61.43.Dg, 64.70.pe, 81.10.Aj

С.В. Терехов

## КИНЕТИКА УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ ДИФфуЗИЕЙ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 22 мая 2020 года

*Исследованы способы описания процесса упорядочения, лимитируемого диффузией. Получены решения кинетических уравнений в рамках разных моделей массопереноса. Установлено, что при постоянном значении коэффициента «диффузии» параметра порядка в модели Фика–Онзагера рост кристаллитов в стационарных и нестационарных условиях существенно различается. Найдено автомодельное решение гауссовского типа для диффузионного уравнения в нестационарном случае упорядочения частиц. Оно демонстрирует стремление параметра порядка к нулевому значению, что соответствует достижению скоростью кристаллизации максимальной величины. Показано, что в неравновесной системе не изменяется закон действующих масс, а пренебрежение взаимным влиянием фаз эквивалентно отсутствию учета локальных областей со смешанными фазовыми состояниями. Случайные взаимодействия локальных областей могут сформировать идеальный, регулярный или другой раствор фаз в аморфной среде. При описании эволюции реальных неупорядоченных систем необходимо учитывать не только выполнение закона действующих масс, но и зависимости кинетических коэффициентов от сродства фаз. Продемонстрирована возможность применения гиперкомплексных функций (кватернионов) для анализа необратимых явлений в системах с отсутствием порядка. Отмечено, что при моделировании кинетики кристаллизации в металлических стеклах модель Колмогорова не учитывает «диффузию» параметра порядка.*

**Ключевые слова:** объемная доля, параметр порядка, фазовое превращение, химический потенциал, сродство, температура, аморфная среда

### Введение

Описание кинетики кристаллизации в аморфных сплавах базируется на модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами [1–5] (модель КДМА). Однако в этом теоретическом построении не учитываются лимитирование процесса упорядочения в расположении частиц необратимыми явлениями (диффузия по законам Фика, теплопроводность по закону Фурье и др.), а также возникновение периодических движений (колебания, волны) переноса физических величин (см., напр., [6]). В работах [7–9] с учетом результатов [10–14] была предпринята попытка построения термодинамической модели кристаллизации в аморфном сплаве при наличии в системе локально-равновесных областей. Автором [7] было получено выражение для эффективного

коэффициента диффузии при использовании идеи, аналогичной рождению зародыша новой фазы в неограниченной материнской матрице [15, с. 84–88]. В этих работах не была изучена кинетика изменения параметра порядка (например, разности объемных долей двух сосуществующих фаз), который является критерием изменений состояния аморфного сплава в целом. Кроме того, в формулировке задачи не учитывалась асимметрия в реакциях обмена и диффузионных потоков между контактирующими фазами.

Коллективная перестройка термодинамической системы может сопровождаться колебаниями характеристик неравновесного образца и распространением волн вещества (см., напр., [6,16,17]). Появление автоколебаний в аморфном сплаве возможно, в частности, на первоначальной стадии зародышеобразования: рождение и растворение зародышей кристаллической фазы докритического размера имеет спонтанный, но периодический характер. Для изучения этого явления, а также возможного появления «волн» упорядочения применяется неклассическая кинетика. В ее основе лежат полученные ранее уравнения для гиперкомплексных функций [18–23].

Целью данной работы является исследование сценариев процесса упорядочения, ограниченного диффузией, в неравновесной системе. Названия моделям даны автором в честь ученых, внесших существенный вклад в идейную составляющую рассматриваемой проблемы.

### 1. Кинетическая область линейных законов: модель Фика–Онзагера

Повышение температуры аморфного образца (или времени выдержки сплава при фиксированной температуре) приводит к возникновению зародышей кристаллической фазы и их росту. При малых отклонениях теплового состояния объекта от термодинамического равновесия связь между кинетическими величинами носит линейный характер. Распад гомогенной системы на две фазы с объемными долями  $x_1$  и  $x_2$ , связанных соотношением

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (1)$$

вызывает появление целого ряда необратимых процессов, самым медленным из которых является диффузия. Если она происходит в кинетической области линейных законов, то применяют модели Фика и Онзагера (см., напр., [13]).

Обмен энергией, веществом и энтропией между структурно или агрегатно разными состояниями системы можно описать как псевдохимическую реакцию изменения объемной доли одной из фаз [8] (в силу соотношения (1)):

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{dx_2}{dt} = \sigma = kx_2 - bx_1, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – скорость превращения (интенсивность производства кристаллической фазы 1 из аморфной фазы 2 или наоборот);  $k$ ,  $b$  – кинетические коэффициенты соответственно прямой реакции и обратного перехода. Обращение правой части (2) в нуль отвечает установлению равновесия между прямой и обратной ре-

акциями, при этом отношение  $k/b$  определяет константу фазового превращения. В случае кристаллизационного процесса данное отношение значительно превышает единицу, поэтому скоростью обратной реакции можно пренебречь.

Интегрирование уравнения (2) дает зависимость объемной доли фазы 1 от времени, аналогичную функциональной связи в модели КДМА [8]:

$$x_1 = 1 - \exp\left(-\int_0^t k(v)dv\right). \quad (3)$$

Отметим, что квазихимический подход не учитывает обеднения пространства, окружающего зародыш фазы 1, ресурсными компонентами, а также влияния системы в целом на протекание процессов в локальной области. Коллективное поведение фаз будем характеризовать параметром порядка

$$x_1 - x_2 = \eta. \quad (4)$$

Из равенств (1) и (4) находим, что

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}, \quad (5)$$

причем параметр  $\eta$  изменяется в пределах от  $-1$  до  $1$ .

Предположим диффузионный режим проникновения кристаллической фазы в аморфную матрицу сплава, т.е. выполнение уравнений

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_1 = \sigma, \quad (6)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_2 = -\sigma. \quad (7)$$

Здесь векторный поток фазы  $i$  по модели Онзагера [10] равен

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (8)$$

где  $n$  – число протекающих необратимых процессов;  $L_{ij}$  – матрица кинетических коэффициентов Онзагера, учитывающая взаимное влияние процессов;  $\mathbf{X}_j$  – термодинамическая сила, связанная с термополевым потенциалом  $\varphi_j$  [24] соотношением

$$\mathbf{X}_j = \nabla \varphi_j. \quad (9)$$

Отсутствие корреляции в состояниях движения компонентов системы приводит к вырождению матрицы кинетических коэффициентов Онзагера, которая принимает диагональный вид

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij}, \quad (10)$$

где для чисто диффузионного процесса  $L_i = D_i x_i$  – кинетический коэффициент Онзагера, связанный с коэффициентом «диффузии»  $D_i$  (коэффициентом

упорядочения-разупорядочения) фазы  $i$  [13];  $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$  – символ Кронекера. Согласно [24] потенциалами физико-химических превращений аморфной матрицы в упорядоченную среду являются потенциалы  $\varphi_i = -\beta\Delta\mu_i = -\beta(\mu_i - \mu_{i0})$ , где  $\beta = 1/\theta$  ( $\theta = k_B T$ ,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина),  $\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln x_i$  – химический потенциал фазы  $i$  в рамках модели идеальных фаз [7],  $\mu_{i0}$  – значение химического потенциала фазы  $i$  при выбранном стандартном состоянии среды. Тогда поток фазы  $i$  равен

$$\mathbf{J}_i = -D_i x_i \nabla(\beta\Delta\mu_i). \quad (11)$$

Такое определение кинетических потоков необходимо для согласования получаемых уравнений с законами Фика.

Сумма уравнений (6) и (7) с учетом равенства (1) приводит к соотношению

$$\operatorname{div}(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2) = 0, \quad (12)$$

которое автоматически выполняется, если при отсутствии потоков на границе

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = -(D_1 - D_2)\nabla x_1 = \mathbf{I}(t). \quad (13)$$

Равенство коэффициентов «диффузии»  $D_1 = D_2$  соответствует достижению кинетического равновесия фаз. Отметим, что уравнение (12) обращается в тождество, если сумма потоков (13) является вихревым полем, т.е.  $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \operatorname{rot}\mathbf{H}$ . Разность уравнений (6) и (7) с учетом определения (4) дает

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D\nabla\eta) = k(t)(1 - \eta), \quad (14)$$

здесь  $D = (D_1 + D_2)/2$  – коэффициент «диффузии» параметра порядка (коэффициент упорядочения). Отметим, что переход системы в кинетическое равновесие наблюдается при равенстве по величине всех вышеуказанных коэффициентов «диффузии».

Решение уравнения (14) будем искать в виде

$$\eta(R, t) = 1 - 2 \exp \left[ \xi(R, t) - \int_0^t k(z) dz \right], \quad (15)$$

где начало системы координат совпадает с центром сферического зародыша с радиусом  $R$ . Полагая коэффициент  $D$  постоянным и подставляя (15) в (14), получим

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = D \left[ |\nabla \xi|^2 + \Delta \xi \right]. \quad (16)$$

В безразмерных величинах уравнение (16) для сферически симметричного зародыша [4] новой фазы имеет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial \xi}{\partial r} \right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}. \quad (17)$$

Здесь  $\tau = Dt/l^2$  – безразмерное время (где  $l$  – характерная длина задачи, например длина диффузионного скачка);  $r = R/l$  – безразмерный радиус зародыша  $R$ . Два решения стационарного уравнения (17) ( $\partial\xi/\partial\tau = 0$ ) приведены в работе [8].

В отличие от [8] введение автомодельной переменной  $\zeta = r/\sqrt{\tau}$  позволяет преобразовать (17) к виду

$$\frac{d^2\xi}{d\zeta^2} + \left(\frac{d\xi}{d\zeta}\right)^2 + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)\frac{d\xi}{d\zeta} = 0, \quad (18)$$

а затем заменой  $y(\zeta) = d\xi/d\zeta$  привести к дифференциальному уравнению

$$\frac{dy}{d\zeta} + y^2 + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)y = 0, \quad (19)$$

которое является уравнением Риккати общего вида  $y'_\zeta = f(\zeta)y^2 + g(\zeta)y + h(\zeta)$ ,

где  $f(\zeta) = -1$ ,  $g(\zeta) = -\left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)$ ,  $h(\zeta) = 0$  (см., напр., [25]). Замена

$$y(\zeta) = \frac{\Phi(\zeta)}{C_1 + \int_0^\zeta \Phi(v)dv} \quad (20)$$

( $C_1$  – произвольная постоянная) переводит (19) в дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными

$$\frac{d\Phi}{d\zeta} + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)\Phi = 0, \quad (21)$$

решением которого является функция гауссовского типа

$$\Phi(\xi) = \frac{C_2}{\zeta^2} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4}\right). \quad (22)$$

Следовательно, автомодельная функция  $\xi(r, t)$  определяется формулой

$$\xi(r, t) = \int_0^\zeta y(v)dv, \quad \zeta = r/\sqrt{\tau}. \quad (23)$$

Проведенный анализ показывает, что механизмы процесса упорядочения при стационарных и нестационарных условиях существенно отличаются друг от друга. Отметим, что для нестационарной задачи решение (22) определяется функцией типа распределения Гаусса.

## 2. Нелинейная неравновесная термодинамика: модель де Донде–Бахаревой. Вероятностная трактовка фазовых состояний локальных областей

Линейная теория необратимых процессов Фика–Онзагера опирается на принцип микроскопической обратимости, который состоит в инвариантно-

сти динамических уравнений движения частиц, образующих термодинамическую систему, по отношению к изменению знака времени на противоположный [26]. Применение механического подхода к неравновесным системам показывает отсутствие термодинамического аналога кинетической энергии, что соответствует полной безынерционности таких объектов или полной необратимости процессов в них [27].

Использование теории вероятностей и теории случайных процессов в случае скалярных величин (или теории случайных полей – для векторных и тензорных явлений) позволяет описать необратимые изменения неравновесной системы как марковский процесс. Если система находится вблизи термодинамического равновесия, то ее состояние можно описать функцией распределения Гаусса [26], что соответствует рассмотренной выше линейной модели Фика–Онзагера. При удалении от равновесия состояние системы следует описывать с использованием нелинейных дифференциальных уравнений. В этом случае необходимо полагать экспоненциальную зависимость между параметрами состояния и термодинамическими силами. В частности, исследование циклических и обратимых химических реакций в многокомпонентной смеси газов показало, что такие уравнения описывают как линейную, так и нелинейную части кинетической области в полном соответствии с законом действующих масс Гульдберга–Вааге [26–28,13].

Кроме того, в нелинейной термодинамике кинетические коэффициенты зависят от параметров среды, а химические потенциалы фаз в реальном аморфном сплаве описываются формулами

$$\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln a_i, \quad (24)$$

где  $a_i = x_i \gamma_i$  – активность фазы  $i$ ,  $\gamma_i$  – ее коэффициент активности. Отметим, что в стандартном состоянии ( $\mu_i = \mu_{i0}$ ) активность чистой фазы  $a_{is} = 1$ . Если какая-либо локальная область системы переходит в состояние термодинамического равновесия, то

$$\mu_1 = \mu_2 \Leftrightarrow a_{1e} / a_{2e} = \exp[-\beta(\mu_{10} - \mu_{20})] = \exp(-\beta\Delta\mu_0) = K_e, \quad (25)$$

здесь  $a_{ie}$  – равновесное значение активности фазы  $i$ ,  $K_e$  – константа фазового равновесия.

Согласно [11] фазовое превращение осуществляется под действием сродства

$$A = \mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = \Delta\mu_0 + \theta \ln(a_1 / a_2) = A_0 + \theta \ln(a_1 / a_2), \quad (26)$$

которое в состоянии термодинамического равновесия обращается в нуль (см. равенство (25)). Величина

$$\Delta\mu_0 = \omega_0 \Delta P - s_0 \Delta T, \quad (27)$$

где  $\omega_0$  и  $s_0$  – объем одной локальной области и ее энтропия в стандартных условиях,  $\Delta P$  и  $\Delta T$  – изменения соответственно давления и температуры на межфазной границе. Если локальная область представляет собой сферический за-

родыш, то с учетом формулы Лапласа для изменения давления на искривленной поверхности радиуса  $R$  [29, с. 267], а также связи энтропии с теплотой фазового перехода  $H_m$  и его температурой  $T_m$  получаем

$$\omega_0 = \frac{4\pi}{3} R^3, \Delta P = \frac{2\sigma}{R}, s_0 = \frac{H_m}{T_m}, \Delta T = T - T_m; \Delta\mu_0 = \frac{2}{3}\sigma S - H_m \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right), \quad (28)$$

здесь  $\sigma$  – удельная плотность поверхностной энергии,  $S$  – площадь сферы.

Вероятность того, что локальная область занята фазой  $i$ , определим выражением

$$0 < w_i = \exp[\beta\Delta\mu_i] = a_i < 1, \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{i0} < 0. \quad (29)$$

Сумма активностей (29) не равна единице, так как она зависит от внешних параметров и в системе присутствуют области со смешанными фазовыми состояниями. Поэтому решим вероятностную задачу о случайном выборе локальной области, которая находится в том или ином фазовом состоянии.

Пусть наудачу выбранная локальная область занята кристаллической (случайное событие  $X$ ) или аморфной (случайное событие  $Y$ ) фазой. Безусловные вероятности этих событий обозначим  $P(X) = a_1$  и  $P(Y) = a_2$ , а условные – соответственно  $P(X/Y) = p_1$  и  $P(Y/X) = p_2$ .

Рассмотрим возможные варианты взаимосвязи случайных событий  $X$  и  $Y$ , когда они являются:

– **зависимыми**, то согласно теореме о вероятности зависимых событий (см., напр., [30, с. 270]) имеем

$$P(X \cdot Y) = P(X) \cdot P(Y/X) = P(Y) \cdot P(X/Y). \quad (30)$$

Из равенства (30) с учетом (25) и (26) следует, что

$$a_1 / a_2 = p_1 / p_2 = K = \exp[\beta(A - A_0)] = K_e \exp(\beta A), \quad (31)$$

где  $K$  – константа фазового превращения в неравновесных условиях. Другими словами, удаление системы от положения термодинамического равновесия сопровождается соблюдением закона действующих масс Гульдберга–Вааге. Обращение термодинамической силы в нуль ( $A = 0$ ) переводит систему в термодинамическое равновесие. При  $A = A_0$  активности фаз совпадают ( $K = 1$ ), что соответствует достижению скоростью кристаллизации ( $\partial a_i / \partial T$  или  $\partial a_i / \partial t$ ) максимального значения;

– **независимыми**, тогда вероятности  $p_i = a_i$  ( $i = 1, 2$ ), а равенство (30) переходит в тождество;

– **несовместными**, т.е. отсутствуют смешанные области фазовых состояний. Тогда вероятность суммы событий  $X$  и  $Y$  есть случайное событие  $Z$ , вероятность которого  $P(Z) = w$ :

$$P(X + Y) = P(Z) = P(X) + P(Y) = a_1 + a_2 = w. \quad (32)$$

Если при идеализации фазового раствора ( $\gamma_i = 1$ ) события  $X$  и  $Y$  образуют полную группу событий, то вероятность  $w = 1$  и равенство (32) переходит в (1); – *совместными и зависимыми*. Воспользуемся теоремой о вероятности суммы двух совместных и зависимых стохастических событий (см., напр., [30, с. 273]):

$$P(X + Y) = P(Z) = w = P(X) + P(Y) - P(X \cdot Y) = P(X) + P(Y) - P(X) \cdot P(Y / X) \quad (33)$$

или

$$a_1 + a_2 - a_1 p_2 = w. \quad (34)$$

Из равенства (34) легко видеть, что при  $\gamma_i = 1$  (отсутствие взаимодействия фаз) и выполнении равенства  $x_1 p_2 + w = 1$  оно вырождается в (1). Если предположить, что условные вероятности случайных событий  $X$  и  $Y$  с коэффициентом  $L$  пропорциональны отклонениям активностей фаз от своих объемных долей ( $p_i = L(a_i - x_i)$ ), а событие  $Z$  является достоверным ( $P(Z) = w = 1$ ), то равенство (1) реализуется при идеализации фазового раствора ( $\gamma_i = 1$ ). Отсюда становится очевидным, что при положительных отклонениях от закона Рауля [13] ( $a_i \geq x_i$ ) сумма активностей (29) будет больше, а при отрицательных ( $a_i \leq x_i$ ) – меньше единицы. Следовательно, идеализация фаз отвечает предположению о несовместности случайных событий  $X$  и  $Y$ , т.е. пренебрежению локальными областями со смешанным фазовым составом (области вблизи межфазной границы, области с флуктуационно зарождающимися кристаллитами и т.п.);

– *совместными и независимыми* ( $p_i = a_i$ ), тогда (34) принимает вид

$$a_1 + a_2 - a_1 a_2 = w. \quad (35)$$

При  $\gamma_i = 1$  равенство (34) переходит в выражение по «типу Бирона» [31, с. 31], характерное для регулярных растворов. Из (35) видно, что регулярные растворы существуют только при положительных отклонениях активностей от закона Рауля (положительна энергия смешения фаз). Для идеального раствора фаз равенство (35) выполняется только при объемной доле фазы 1, равной

$$x = 0.5 \mp \sqrt{w - 0.75}, \quad 0.75 \leq w < 1. \quad (36)$$

Отметим, что при  $x = 0.5$  ( $w = 0.75$ ) на многих экспериментальных зависимостях  $x(T)$  наблюдается точка перегиба при температуре  $T_x$ , при которой скорость кристаллизации достигает максимального значения.

Проведенный анализ показывает, что случайные взаимодействия локальных областей могут сформировать раствор фаз различной физической природы (идеальный, регулярный и т.п.). Достижение термодинамического равновесия локальными областями с разными фазовыми состояниями (термодинамическая сила  $A = 0$ ) отвечает идеализации фазового раствора и порождает наличие точки перегиба на графиках температурных зависимостей объемных долей фаз.



### 3. «Диффузия» фаз как марковский процесс: модель Фоккера–Планка

Предположим, что исследование образца производится после завершения всех необратимых процессов, кроме «диффузионных». Для описания «диффузии» фаз при кристаллизации аморфного сплава будем использовать уравнение Фоккера–Планка [32; 33; 13, с. 125], которое базируется на уравнении Ланжевена. В теории случайных процессов его вывод осуществляется в предположении отличия от нуля вероятностей перехода из одного динамического состояния системы в другое [34]. Выпадение кристаллов из пересыщенных или переохлажденных растворов происходит в две стадии (флуктуационное образование зародышей новой фазы и их рост), при этом распределение кристаллитов по размерам имеет гауссовский вид.

В рамках построения Фоккера–Планка согласно модели Онзагера определим потоки фаз формулой

$$\mathbf{J}_i = a_i \mathbf{u} - \sum_{j=1}^2 L_{ij} \nabla (\beta \Delta \mu_j). \quad (37)$$

Здесь  $\mathbf{u}$  – скорость движения границы зародыша. Следовательно, уравнение (14) не учитывает не только перекрестные эффекты, но и влияние роста зародышей на величину объемной доли фазы. Для того чтобы градиентное слагаемое в равенстве (37) отвечало первому закону Фика, необходимо определить матрицу кинетических коэффициентов в виде (по теории Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$ ):

$$L_{ij} = \frac{D_{ij} a_j + D_{ji} a_i}{2}, \quad (38)$$

где  $D_{ij}$  – матрица коэффициентов «диффузии» фаз. Если матрица (38) имеет диагональный вид (10) (отсутствуют корреляции в состояниях движения фаз), то  $D_{ij}$  также будет диагональной матрицей. С учетом указанных обозначений и определения (38) равенство (37) принимает вид

$$\mathbf{J}_i = a_i \mathbf{u} - \sum_{j=1}^2 \frac{D_{ij} a_j + D_{ji} a_i}{2 a_j} \nabla a_j. \quad (39)$$

Введем в рассмотрение параметр порядка, который равен

$$\pi = a_1 - a_2. \quad (40)$$

Учет соотношения (31) позволяет записать активности фаз через параметр порядка

$$a_1 = \frac{\pi K}{K-1}, \quad a_2 = \frac{\pi}{K-1}, \quad K \neq 1. \quad (41)$$

При  $K = 1$  по (31) активности фаз совпадают, а параметр порядка по (40) обращается в нуль. Легко показать, что потоки фаз определяются уравнениями

$$\mathbf{J}_1 = \pi \mathbf{U}_1 - D_1 \nabla \pi, \quad (42)$$

$$\mathbf{J}_2 = \pi \mathbf{U}_2 - D_2 \nabla \pi. \quad (43)$$

Здесь  $\mathbf{U}_1 = f_1(K)\mathbf{u} + f_2(K)\nabla K$  (где  $f_1(K) = \frac{K}{K-1}$ ,  $f_2(K) = \frac{D_{11} + D_p(K)}{(K-1)^2}$ ,

$$D_p(K) = \frac{D_{12} + D_{21}K}{2}), \quad D_1 = D_{11}K + D_p(K); \quad \mathbf{U}_2 = f_3(K)\mathbf{u} + f_4(K)\nabla K \quad (\text{где}$$

$$f_3(K) = \frac{1}{K-1}, \quad f_4(K) = \frac{D_{22}K + D_p(K)}{K(K-1)^2}), \quad D_2 = D_{22} + D_p(K). \text{ Разность выражений}$$

(42) и (43) определяет поток параметра порядка  $\mathbf{J}_\pi$ :

$$\mathbf{J}_\pi = \mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 = \pi \mathbf{U} - D \nabla \pi, \quad (44)$$

где  $\mathbf{U} = \mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_2$ ,  $D = D_1 - D_2$ .

Реакция фазового превращения существенно сдвинута в сторону образования кристаллитов ( $k \gg bK$ ), поэтому с учетом сохранения закона Гульдберга–Вааге интенсивности производства фаз  $\sigma_i$  равны:

$$\sigma_1 = k(t)a_2 - b(t)a_1 = \frac{\pi(k(t) - b(t)K)}{K-1} \approx \frac{\pi k(t)}{K-1} = k(t)a_2, \quad \sigma_2 = -\sigma_1. \quad (45)$$

Следовательно, кинетическое уравнение для определения параметра порядка имеет вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} + \text{div}(\pi \mathbf{U} - D \nabla \pi) = \frac{2\pi k(t)}{K-1}. \quad (46)$$

Если коэффициенты активностей фаз  $\gamma_i$  близки к единице и скорость границы упорядочения  $\mathbf{U} = 0$ , то уравнение (46) вырождается в (14).

Поэтому рассмотрим условия, при которых возникают частные случаи уравнения (46). Их реализация наступает при отсутствии:

– дрейфа границы упорядочения ( $\mathbf{U} = 0$ ), т.е. выполняется равенство  $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_2$ . Тогда межфазная граница перемещается со скоростью

$$\mathbf{u} = [f_4(K) - f_2(K)]\nabla K. \quad (47)$$

Она будет неподвижна ( $f_4(K) = f_2(K)$ ) при условии

$$D_p(K) = \frac{(D_{22} - D_{11})K}{K-1}, \quad (48)$$

а при нулевой корреляции в состояниях движения фаз ( $D_{12} = D_{21} = 0$ ) соотношение (48) заменяется равенством  $D_{22} = D_{11}$ ;

– случайных блужданий параметра порядка ( $D = 0$ ), т.е.  $D_1 = D_2$ . Это равенство приводит к соотношению

$$D_{22} = D_{11}K \quad (49)$$

и не зависит от наличия или отсутствия корреляции в состояниях движения фаз;

– потока параметра порядка. Этот сценарий эволюции неравновесной системы возникает при одновременной реализации двух предыдущих вариантов или при выполнении условия

$$\pi \mathbf{U} = D \nabla \pi. \quad (50)$$

В этом случае дрейф границы упорядочения компенсируется случайными блужданиями параметра порядка;

– независимости неравновесной константы фазового превращения от пространственных координат ( $K = K(t)$ ). Тогда скорости перемещения границы упорядочения и межфазной границы совпадают ( $\mathbf{U} = \mathbf{u}$ ), т.е. уравнение (46) принимает вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} + \operatorname{div}(\pi \mathbf{u} - D \nabla \pi) = k_1(t) \pi, \quad (51)$$

здесь кинетический коэффициент реакции превращения аморфной фазы в кристаллическую  $k_1(t) = \frac{2k(t)}{K(t) - 1}$ . Если распределение параметра порядка со-

здает вихревое поле  $\operatorname{rot} \mathbf{H} = \pi \mathbf{u} - D \nabla \pi$ , то уравнение (51) для идеального раствора фаз переходит в (2). Для несжимаемой конденсированной среды ( $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$ ) уравнение (51) принимает вид

$$\frac{d\pi}{dt} + \operatorname{div}(-D \nabla \pi) = k_1(t) \pi, \quad (52)$$

где субстанциальная производная  $\frac{d\pi}{dt} = \frac{\partial \pi}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \pi$ . Пренебрежение диффузией параметра порядка ( $D = 0$ ) переводит (52) в легко интегрируемое дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными:

$$\frac{d\pi}{dt} = k_1(t) \pi \Rightarrow \pi = \exp \left( \int_0^t k_1(\tau) d\tau \right). \quad (53)$$

При идеализации фазового раствора ( $\gamma_i = 1$ ) уравнение (53) вырождается в (2) с реализацией кинетики Колмогорова [1]. Следовательно, уравнение (52) также демонстрирует тот факт, что в модели [1] не учитываются случайные блуждания параметра порядка.

#### 4. Кинетико-динамическая модель процесса упорядочения. «Волны» кристаллизации

В работах [18–23] были развиты представления о кватернионном подходе к исследованию физических явлений. Особенности данного метода являются: одновременный учет кинетических и динамических характеристик неравновесной системы; получение кинетических уравнений без введения дополнительных условий связи между характеристиками; независимость функций состояния от зеркальных переменных; возможность естественного возникно-

вения иерархий процессов и периодических движений. Дальнейшее исследование фазовых состояний локальных областей будем вести в безразмерных величинах.

Фазовое состояние локальной области будем характеризовать гиперкомплексным потенциалом

$$\Pi = \pi + \gamma \mathbf{J}, \quad (54)$$

где параметр порядка  $\pi$  определяется формулой (40), а на его поток  $\mathbf{J}$  не накладываются ограничения Фика–Онзагера (11);  $\gamma$  – «цвет» кватерниона ( $\gamma^2 = 1$ ). Движущей термодинамической силой процесса пространственного упорядочения локальной области является кватернион  $F$ , скалярной частью которого выступает интенсивность процесса упорядочения  $\sigma$ , а векторной – локальная сила  $\mathbf{X}$  [20]:

$$F = \sigma + \gamma \mathbf{X}. \quad (55)$$

Кватернионы (54) и (55) свяжем соотношением

$$\diamond \Pi = F^*. \quad (56)$$

Здесь оператор «тетра»  $\diamond = \frac{\partial}{\partial \tau} + \gamma \nabla$  (где  $\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$  – оператор Гамильтона,  $\tau$  и  $(x, y, z)$  – безразмерные время и пространственные координаты соответственно);  $F^* = \sigma - \gamma \mathbf{X}$  – комплексно-сопряженный кватернион силы (55). В компонентах уравнение (56) эквивалентно системе уравнений

$$\diamond \Pi = F^* : \begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \text{div } \mathbf{J} = \sigma, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} + \text{grad } \pi - \text{rot } \mathbf{J} = -\mathbf{X}. \end{cases} \quad (57)$$

В работе [20] показано, что система (57) позволяет описывать как периодические движения (колебания и волны), так и иерархии подобия зацепляющихся необратимых процессов. Эти явления определяют физическую суть процесса кристаллизации в отличие от геометрико-вероятностной трактовки модели КДМА [1–5].

Произведем следующие действия: 1) вычислим частную производную по времени от первого уравнения системы (57) и дивергенцию от второго уравнения, а затем вычтем из второго результата первый; 2) вычислим градиент от первого уравнения (57) и частную производную по времени от второго уравнения, а затем вычтем из первого результата второй. После произведенных операций получим систему уравнений

$$\begin{cases} \square \pi = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} + \text{div } \mathbf{X} \right), \\ \square \mathbf{J} + 2 \text{rot rot } \mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \tau} + \nabla \sigma + \text{rot } \mathbf{X}, \end{cases} \quad (58)$$

где  $\square = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2}$  – оператор Даламбера (волновой оператор),

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа. При локальном сохранении интен-

сивности производства порядка правая часть первого уравнения (58) обнуляется, а в образце возникают продольные «волны» упорядочения. Аналогичное обнуление правой части второго уравнения (58) приводит к выражению, которое описывает распространение поперечных «волн» потока параметра порядка  $\mathbf{J}$ . В кватернионном виде система (58) эквивалентна уравнению

$$\square \Pi = -\diamond^* F^* - 2\gamma \text{rotrot } \mathbf{J}. \quad (59)$$

Если правая часть (59) равна нулю, то кватернион порядка (54) является гипергармонической функцией. При пропорциональности правой части (59) кватерниону порядка (54), т.е. при выполнении равенства  $-\diamond^* F^* - 2\gamma \text{rotrot } \mathbf{J} = \nu \Pi$  ( $\nu$  – коэффициент пропорциональности), уравнение (59) определяет гиперфункцию (54) как собственную функцию волнового оператора Даламбера.

Иерархия подобия возникает при пропорциональности кватерниона силы (55) сопряженной гиперкомплексной функции (54), т.е.

$$F^* = \xi \Pi^*, \quad (60)$$

где  $\xi$  – коэффициент подобия, который является функцией действительных переменных. Тогда системы (57) и (58) принимают соответственно вид

$$\begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \text{div } \mathbf{J} = \xi \pi, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} + \text{grad } \pi - \text{rot } \mathbf{J} = -\xi \mathbf{J}, \end{cases} \quad \begin{cases} \square \pi = -\xi^2 \pi, \\ \square \mathbf{J} + 2 \text{rotrot } \mathbf{J} = -\xi^2 \mathbf{J} + 2\xi \text{rot } \mathbf{J}. \end{cases} \quad (61)$$

Отметим, что согласно [22] в неподвижных локальных областях с нулевым параметром порядка отсутствует субстанциональная производная кватернионного поля (54). Из первой системы (61) видно, что при выполнении уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot } \mathbf{J} = 0 \quad (62)$$

она переходит в систему уравнений модели Фика–Онзагера

$$\begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \text{div } \mathbf{J} = \lambda \pi, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot } \mathbf{J} = 0, \\ \text{grad } \pi = -\lambda \mathbf{J}, \end{cases} \quad (63)$$

где обратная величина  $\lambda^{-1} = D$  определяет коэффициент «диффузии» параметра порядка. Таким образом, первый закон Фика отображает рождение иерархии подобия, а второе уравнение (61) – его обобщение на случай динамического режима процесса кристаллизации.

Умножим скалярно второе уравнение системы (57) на скорость движения границы зародыша  $\mathbf{u}$  и вычислим его сумму с первым уравнением. Получим соотношение, которое выполняется в любой точке неупорядоченной среды

$$\frac{d\pi}{dt} = v + \mathbf{V} \cdot \mathbf{u}, \quad (64)$$

здесь  $v = \sigma - \text{div } \mathbf{J}$  – скорость фазового превращения за вычетом расходимости диффузионного поля параметра порядка,  $\mathbf{V} = \text{rot } \mathbf{J} - \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \mathbf{X}$  – локальная движущая сила процесса. Обращение в нуль последней величины или ее перпендикулярность вектору скорости движения границы переводит систему уравнений (63) в стандартный вид, но без задания выполнения первого закона Фика.

### Выводы

1. В основу модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами положена геометрико-вероятностная трактовка процесса кристаллизации. По математической сути ее основная формула эквивалентна решению уравнения для квази-химического процесса образования–растворения кристаллитов при условии существенного смещения скорости фазового превращения в сторону их образования.

2. Исследованные модели демонстрируют, что игнорирование диффузии параметра порядка даже в простейшем случае модели Фика–Онзагера может приводить к отклонениям теоретической кривой модели Колмогорова от экспериментальной зависимости объемной доли кристаллитов от температуры по шкале Кельвина (для тепловой (неизотермической) кристаллизации) или от времени (для изотермического упорядочения).

3. Вероятностно-термодинамическое моделирование реальной неупорядоченной среды показывает возможность образования в ней различных растворов (идеальный, регулярный и т.п.) фазовых состояний, в которых находятся локальные области.

4. В реальных неравновесных системах соблюдается закон действующих масс, при этом подвижность межфазной границы и кинетические коэффициенты модели зависят от сродства фаз.

5. Использование гиперкомплексного анализа дало возможность не только выявить условие возникновения диффузии Фика при гауссовском распределении параметра порядка, но и указать на формирование таких явлений, как волновой режим и построение иерархий необратимых процессов.

1. *А.Н. Колмогоров*, Известия АН СССР. Сер. мат. **1**, 355 (1937).
2. *W.A. Johnson, R.F. Mehl*, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. **135**, 416 (1939).
3. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
4. *В.З. Беленький*, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).
5. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
6. *Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко*, Колебания, волны, структуры, Физматлит, Москва (2003).
7. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
8. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
9. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 4, 40 (2019).
10. *L. Onsager*, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
11. *T. de Donde, П. Ван Риссельберг*, Термодинамическая теория сродства. Книга принципов, Металлургия, Москва (1984).
12. *И. Пригожин, Д. Кондепуди*, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
13. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
14. *Физическое материаловедение. Т. 5. Материалы с заданными свойствами*, Б.А. Калинин (ред.), МИФИ, Москва (2008).
15. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
16. *Е.Ф. Мищенко, В.А. Садовничий, А.Ю. Колесов, Н.Х. Розов*, Автоволновые процессы в нелинейных средах с диффузией, Физматлит, Москва (2005).
17. *М.А. Цыганов, В.Н. Бикташев, Дж. Бриндли, А.В. Холден, Г.Р. Иваницкий*, УФН **177**, 275 (2007).
18. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 1–2, 5 (2015).
19. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 3–4, 112 (2015).
20. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 1–2, 106 (2016).
21. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 3–4, 129 (2016).
22. *С.В. Терехов*, ФТВД **27**, № 3, 69 (2017).
23. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 2, 74 (2018).
24. *С.В. Терехов, И.К. Локтионов*, ФТВД **23**, № 4, 5 (2013).
25. *В.Ф. Зайцев*, Введение в современный групповой анализ, РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург (1996) (Код доступа [http://eqworld.ipmnet.ru/ru/library/books/Zajcev\\_t2\\_1996ru.pdf](http://eqworld.ipmnet.ru/ru/library/books/Zajcev_t2_1996ru.pdf)).
26. *И.Ф. Бахарева*, Нелинейная неравновесная термодинамика, Изд-во Саратовского университета, Саратов (1976).
27. *И.Ф. Бахарева*, ЖФХ **41**, 1717 (1967).
28. *В.М. Глазов, Л.М. Павлова*, Химическая термодинамика и фазовые равновесия, Металлургия, Москва (1981).
29. *А.Н. Матвеев*, Молекулярная физика, Высшая школа, Москва (1981).
30. *С.В. Терехов, В.Н. Варюхин*, Математическая библиотечка студента-физика. Т. 2 (части III-V), ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина», Донецк (2018).
31. *Я.И. Герасимов, В.А. Гейдерих*, Термодинамика растворов, Изд-во МГУ, Москва (1980).
32. *Г. Хакен*, Синергетика, Мир, Москва (1980).
33. *А.Я. Горбачевский*, Математическое моделирование **11**, № 8, 23 (1999).
34. *Д.Н. Зубарев*, Обобщенное уравнение Фоккера–Планка в теории необратимых процессов, в сб.: Кинетические уравнения, Наука, Москва (1987).

*S.V. Terekhov*

## KINETICS OF ORDERING UNDER DIFFUSION CONSTRAINT

The methods of description of the process of ordering limited by diffusion are investigated. The solutions of kinetic equations are obtained in the framework of different models of mass transfer. It is established that the growth of crystallites differs significantly in stationary and non-stationary conditions under a constant value of the «diffusion» coefficient of the order parameter in the Fick–Onsager model. An automodel Gaussian-type solution is found for the diffusion equation in the non-stationary case of particle ordering. It demonstrates the tendency of the order parameter to zero, which corresponds to the maximum value reached by the crystallization rate. It is shown that the law of active masses does not change in a non-equilibrium system, and ignoring of the mutual influence of phases is equivalent to neglect of local regions with mixed phase states. Random interactions of local regions can form an ideal, regular, or other solution of phases in an amorphous medium. When describing the evolution of real disordered systems, it is necessary to take into account not only the fulfillment of the law of acting masses, but also the phase affinity dependence of kinetic coefficients. The possibility of using hypercomplex functions (quaternions) for the analysis of irreversible phenomena in the systems without order is demonstrated. It is noted that when modeling the crystallization kinetics in metal glasses, the Kolmogorov model does not take into account the «diffusion» of the order parameter.

**Keywords:** volume fraction, order parameter, phase transformation, chemical potential, affinity, temperature, amorphous medium