



Title	In Bezug auf das Ziel der Spinodalen Entmischung in der spateren Stufe
Author(s)	Arai, Hiroshi; Arata, Yoshiaki
Citation	Transactions of JWRI. 1987, 16(1), p. 221-224
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/6046">https://doi.org/10.18910/6046</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# In Bezug auf das Ziel der Spinodalen Entmischung in der späteren Stufe †

Hiroshi ARAI\* und Yoshiaki ARATA \*\*

KEY WORDS: (Spinodalen Entmischung) (Diffusion) (Keimbildungsmodell)

Die frühe Stufe des spinodalen Entmischung kann strikt nach der Diffusionsgleichung von Cahn-Hilliard behandelt werden<sup>1-5)</sup>.

Die Vorhergesagte Struktur ist eine Phase Schwankungen in des Zusammensetzung. Diese Schwankungen sind Überlagerungen von Sinuswellen, von denen jede eine Lösung der Diffusionsgleichung ist. Diese ist in der frühen Stufe linear und homogen in der ZusammensetzungsvARIABLEN.

In letzter Zeit wurde die Cahn-Hilliard-Diffusionsgleichung durch Verwendung von Fourier-Ausdrücken der nichtlinearen Diffusionsgleichung auf die spätere Stufe des spinodalen Entmischung ausgeweitet<sup>6-10)</sup>.

Diese Computerrechnungen schienen erfolgreich für die Simulation der tatsächlichen Phasenentmischung zu sein, bei der die Schwankungen der Zusammensetzung die spinodalen Linien überschreiten und die Binodalkurve (Löslichkeitsgrenze) ohne Bruch oder Katastrophe erreichen können. Es ist jedoch ganz klar, daß außerhalb des Spinodalbereichs die Änderung der freien Energie für eine kleine Zusammensetzungsschwankung positiv ist und negative Diffusion bis zum Konzentrationsgefälle nicht stattfinden kann. Warum können nun die Schwankungen der Zusammensetzung in den Computersimulationen die spinodalen Linien und Binodallinien innerhalb einer einzigen Phase ohne einen diskontinuierlichen Punkt überschreiten? Werden die Computersimulationen fehlerhaft durchgeführt?

Diese Arbeit Versucht eine Antwort auf diese Fragestellung und präsentiert ein neues Keimbildungsmodell.

Strikt gesehen ist der Diffusionsfluß nicht proportional zum Konzentrationsgefälle, sondern zum chemischen Potentialgefälle. Dann kann die allgemeinere Diffusionsgleichung in einem Binärsystem wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (Bc \frac{\partial \mu}{\partial x}) \quad (1)$$

Hierbei ist  $B$  die Diffusionsmobilität,  $\mu$  ist das chemische Potential des gegebenen Bestandteils, und  $c$  ist die

chemische Zusammensetzung.

Das chemische Potential  $\mu$  wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$\mu = G + (1 - c) \frac{\partial G}{\partial c} \quad (2)$$

wobei  $G$  die freie Energie des System nach Gibbs ist. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} (Bc \frac{\partial \mu}{\partial x}) = \frac{\partial}{\partial x} [Bc \frac{\partial}{\partial x} \{ G + (1 - c) \frac{\partial G}{\partial c} \}] \\ &= \frac{\partial}{\partial x} [Bc(1 - c) \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial x}] = g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial g}{\partial c} (\frac{\partial c}{\partial x})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

mit

$$g = Bc(1 - c) \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \quad (4)$$

In der berühmten Cahn-Hilliard-Gleichung wird  $M = Bc(1 - c)$  anstatt  $B$  als die Diffusionsmobilität verwendet da die Zusammensetzungsschwankungen in der frühen Stufe des spinodalen Entmischung nicht groß sind. Dies ist jedoch nicht ganz korrekt.

Entsprechend der Definition des spinodalen Entmischung ist  $(\partial^2 G / \partial c^2)$  negativ im Spinodalbereich und damit auch  $g$  positiv außerhalb dieses Bereiches. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die freie Energie  $G$  nach Gibbs als regulärer Lösungsgleichung mit einem Glied für den Energie geschrieben wird:

$$G = RT [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] + c(1 - c)\Omega \quad (5)$$

Dabei ist  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $\Omega$  die Reaktionsenergie, die positiv ist und mit der kritischen Temperatur  $T_c$  über

$$\Omega = 2RT_c \quad (6)$$

zusammenhängt.

Aus diesen Grund wird wie dann die Gleichung (3) wie folgt ausgedrückt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = BRT \left\{ \left[ 1 - 4c(1-c) \frac{T_c}{T} \right] \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - 4(1-2c) \frac{T_c}{T} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (7)$$

Zusätzlich wird genau wie durch Swanger et al.<sup>11)</sup> ein Glied für den Energiegradienten an die Gleichung (7) angehängt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial T} &= BRT \left\{ \left[ 1 - 4c(1-c) \frac{T_c}{T} \right] \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - 4(1-2c) \cdot \right. \\ &\quad \left. \frac{T_c}{T} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial}{\partial x} \left[ c(1-c) \frac{2K}{RT} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right] \right\} \\ &= BRT \left\{ \left[ 1 - 4c(1-c) \frac{T_c}{T} \right] \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - 4(1-2c) \cdot \right. \\ &\quad \left. \frac{T_c}{T} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 - 2(1-2c) \frac{K}{RT} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \frac{\partial c}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. - 2c(1-c) \frac{K}{RT} \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

wobei  $K$  der Parameter des Energiegradienten darstellt<sup>12)</sup>. Diese Beziehung kann auch wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} G &= RT[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] + c(1-c)\Omega \\ &\quad - K \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \quad (9) \end{aligned}$$

Es wird angenommen, daß die Zusammensetzung  $c(x)$  ein Maximum bei  $x = x_0$  hat. In der direkten Umgebung des Maximums kann  $c(x)$  als

$$\begin{aligned} c(x) &= c(x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x-x_0)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right)_{x_0} (x-x_0)^3 + \dots \quad (10) \end{aligned}$$

geschrieben werden, da  $\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x_0} = \text{Null}$  ist.

Ein- und Zweimaliges Differenzieren von Gleichung (10) nach  $x$  ergibt die folgenden Gleichungen:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x-x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right)_{x_0} (x-x_0)^3 + \dots \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} + \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right)_{x_0} (x-x_0) + \dots \quad (12)$$

Nach Gleichung (3) werden die Zusammensetzungen bei  $x = x_0$  und  $x = x_0 + \Delta x$  nach  $\Delta t$  wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} c(x_0, \Delta t) &= c(x_0) + \left[ g \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial g}{\partial c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right]_{x_0} \Delta t \\ &= c(x_0) + g \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} \Delta t \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(x_0 + \Delta x, \Delta t) &= c(x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} \Delta x^2 + \dots \\ &\quad + \left[ g \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} + g \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right)_{x_0} \Delta x \right] \Delta t \\ &\quad + \left[ \frac{\partial g}{\partial c} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)^2 \right]_{x_0} \Delta x^2 \Delta t + \dots \quad (14) \end{aligned}$$

Es ist aus Gleichung (13) ersichtlich, daß die Höchstkonzentration im Spinodalbereich zunimmt und außerhalb davon abnimmt, da  $\left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0}$  immer negative ist. Dies bedeutet, daß jede Höchstkonzentration sich immer der Spinodalzusammensetzung annähert. Aus diesem Grund kann die aus grundlegenden Diffusionsgleichung abgeleitete Höchstkonzentration niemals die Spinodal-Zusammensetzung überschreiten, wenn die Ausscheidung innerhalb einer einzigen Phase gehalten wird. Zuvielen Arbeiten wird jedoch berichtet, daß die Höchstkonzentration bei Computersimulation die Spinodale-Grenzzusammensetzung überschreiten kann<sup>4,6-11)</sup>. Warum konnte in diesen Fällen die Löslichkeitsgrenzzusammensetzung erreicht werden? Diese Frage wird im folgenden beantwortet.

Das Problem muß in Gleichung (14) liegen. Die Betrachtung des Unterschieds zwischen Gleichung (14) und  $c(x_0)$  führt zu dem folgenden Ergebnis:

$$\begin{aligned} c(x_0 + \Delta x, \Delta t) - c(x_0) &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} \Delta x^2 - g \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x_0} \Delta t + g \left( \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right)_{x_0} \Delta x \Delta t \quad (15) \end{aligned}$$

Wenn  $c(x_0 + \Delta x, \Delta t) - c(x_0)$  positiv ist, kann die Höchstkonzentration geändert werden, und eine Zunahme ist auch außerhalb des Spinodalbereichs möglich. Dieser Zustand kann in den meisten Fällen erreicht werden, wenn  $\Delta x^2$  kleiner als  $2g\Delta t$  ist. Wie oben angeführt, ist  $g$  außerhalb des Spinodalbereichs positiv.

Wenn nun bei der Computersimulation  $\Delta t$  größer als  $\Delta x^2/2g$  gewählt wird, so führt dies zu dem falschen

Ergebnis, daß die Höchstkonzentration selbst außerhalb des Spinodalbereichs zunehmen kann. Aus diesem Grund sollte  $\Delta t$  ausreichend klein gewählt werden.

Aus Gleichung (8) kann die folgende Gleichung erhalten werden:

$$\Delta c = \left\{ [1-4c(1-c) \frac{T_c}{T} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - 4(1-2c) \frac{T_c}{T} (\frac{\partial c}{\partial x})^2 - 2(1-2c) \frac{K}{RT} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \frac{\partial c}{\partial x} - 2c(1-c) \frac{K}{RT} \frac{\partial^4 c}{\partial x^4}] \right. \\ \left. BRT\Delta t \right\} \quad (16)$$

Um die obigen Folgerungen zu überprüfen, wird der Ausgangswert für  $c(x)$  wie folgt angenommen:

$$c(x) = A \cos \beta x + 0.5 \quad (17)$$

Zusätzlich werden  $T_c/T = 1.5$  und  $K/RT = 2 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  angenommen.

In der frühen Stufe des spinodalen Entmischung, wo  $c = 0.5$  ist, wird  $\beta$  wie folgt grob abgeschätzt:

$$\beta = \sqrt{RT(\frac{T_c}{T} - 1)/K} = 10^9/\text{m} \quad (18)$$

Die typischen Fälle der Entwicklung von spinodalen Entmischungsvorgängen sind in Abb. 1 gezeigt. Es ist augenscheinlich, daß die anfänglich sinusförmigen Profile sich Rechteckformen annähern, besonders in den Fällen, in denen die Höchstkonzentration gerade überhalb oder unterhalb der Grenzzusammensetzung liegen. Aus dieser Analogie kann der spinodale Entmischung schematisch wie in Abb. 2 gezeigt werden. Im Spinodalbereich nähert sich das Profil schließlich der Rechteckwelle, aber diese Rechteckform ist natürlich metastabil. Wenn die Grenze sehr schmal wird, kommt es durch atomare Zufallsbewegung zu einer Katastrophe. Durch Veränderung der Spinodalkonzentration kommt es dann zu einer Phasentrennung, und eine Behandlung und nach der Cahn-Hilliard-Diffusionsgleichung ist nicht möglich.

Die Cahn-Hilliard-Diffusionsgleichung mit nichtlinearem Ausdruck wird oft auch für die Untersuchung der späteren Stufe des spinodalen Entmischung herangezogen. Man erhält dann Ergebnisse, bei denen die Zusammensetzungsschwankungen die Spinodalkonzentration überschreiten können. Dies muß jedoch der nicht zulässigen Behandlung bei der Computersimulation zugeschrieben werden. Wenn  $\Delta t/\Delta x^2$  so gewählt wird, daß es an einem beliebigen Punkt größer als  $1/2g$  ist, so beginnt Divergenz der Lösung. Solange die Veränderung der Spinodalzusammensetzung innerhalb einer Phase gehalten wird, kann die Höchstkonzentration niemals die Spinodalgrenze überschreiten, und die ursprüngliche Sinuswelle nähert sich einer Rechteckform, deren

Dachhöhe die Spinodalgrenze ist. Die Grenze der beiden Rechteckformen wird dann sehr schmal und es kommt durch atomare Zufallsbewegung zu einer Katastrophe, d.h. zu Phasentrennung.

#### Literatur

- 1) J. W. Cahn; Acta Met., 9 (1961) 795.
- 2) J. W. Cahn; Acta Met., 10 (1961) 179.

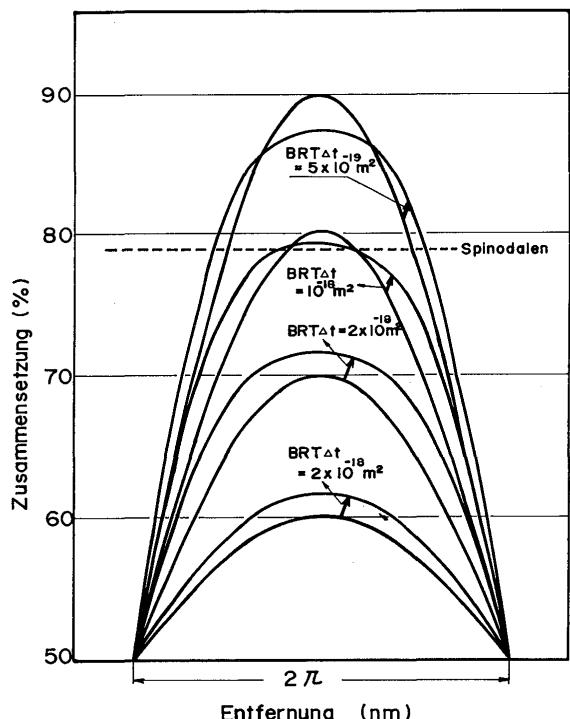


Abb. 1 Änderung der Profile der anfänglich sinusförmigen Wellen in übersättigten festen Lösungen.

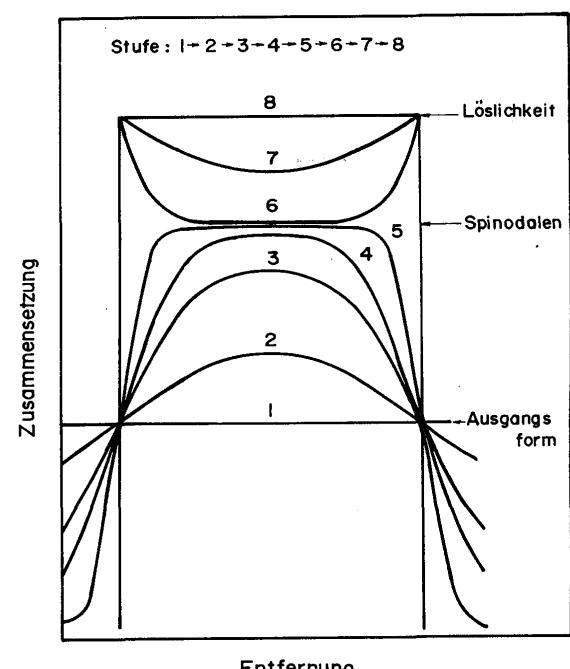


Abb. 2 Schematische spinodale Entmischung und Kernbildung.

- 3) J. W. Cahn; *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 93.
- 4) M. Hillert; *Acta Met.*, **9** (1961) 525.
- 5) E. L. Huston, J. W. Cahn and J. E. Hilliard; *Acta Met.*, **14** (1966) 1053.
- 6) T. Tsujimoto; *Trans. JIM*, **21** (1980) 458.
- 7) T. Tsujimoto; *Trans. JIM*, **22** (1981) 127.
- 8) T. Tsujimoto; *Trans. JIM*, **22** (1981) 614.
- 9) T. Miyazaki, T. Kozakai and M. Doi; *Trans. JIM*, **24** (1983) 246.
- 10) T. Miyazaki, T. Kozakai and M. Doi; *Trans. JIM*, **24** (1983) 799.
- 11) L. A. Swanger, P. K. Gupta and A. R. Cooper, Jr.; *Acta Met.*, **18** (1970) 9.
- 12) J. W. Cahn and J. E. Hilliard; *J. Chem. Phys.*, **28** (1985) 258.