

УДК 548.517

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

© 2026 г. А. П. Гуськов^{а, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: guskov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.12.2025 г.

После доработки 20.02.2026 г.

Принята к публикации 20.02.2026 г.

В рамках линейной неравновесной термодинамики получена зависимость распределения давления в диффузионном слое при фазовом переходе жидких растворов в твердую фазу. Процесс кристаллизации описывается уравнениями потоков диффузии и импульса. Учитываются как прямая диффузия компонентов, так и перекрестные эффекты. То есть в расчеты входят прямые и перекрестные коэффициенты диффузии компонентов. Уравнения линейной неравновесной термодинамики сводятся к уравнениям, аналогичным обобщенным уравнениям Фика. Исследуются общие решения этих уравнений. Обнаружено, что при равенстве прямых коэффициентов диффузии компонентов и равенстве перекрестных коэффициентов диффузии в диффузионном слое имеет место только распределение давления, связанное с внешней силой. В общем случае внешнее давление складывается с давлением, возникающим от взаимодействия компонентов раствора с межфазной границей.

Ключевые слова: фазовый переход, раствор, прямая диффузия, перекрестные эффекты, прямой коэффициент диффузии, перекрестный коэффициент диффузии, линейная неравновесная термодинамика, давление, термодинамическая сила, межфазная граница.

DOI: 10.7868/S3034573126050111

ВВЕДЕНИЕ

Мотивацией предлагаемой работы явились эксперименты, в которых исследовалось распределение концентрации компонентов в фазах при стационарной кристаллизации двухкомпонентных растворов в условиях плоской межфазной границы. Известные модели описания фазовых переходов вдали от межфазной границы при таких условиях кристаллизации дают равные концентрации компонентов. Это объясняется тем [1, 2], что в твердой фазе диффузия компонентов не учитывается. Поэтому оба компонента движутся с одной и той же скоростью, равной скорости раствора. В жидкой фазе вдали от межфазной границы скорость и концентрация постоянная и равна заданной. При заданной скорости раствора равенство массовых потоков компонентов

дает в установившемся режиме вдали от границы в обеих фазах равные концентрации. Разные концентрации вдали от межфазной границы объясняются обычно гидродинамическими течениями вблизи межфазной границы [1, 2]. Однако в ряде экспериментов [3, 4] гидродинамические течения отсутствовали, и тем не менее концентрации компонентов в растворах фаз были различны. Чтобы объяснить наблюдаемое распределение концентрации, в работах [3, 5] в уравнение диффузии вводилось давление. Влияние давления на кристаллизацию рассматривалось, например, в работах [6, 7]. В этих работах исследовалась быстрая кристаллизация в переохлажденных расплавах. В работе [5] учитывалось давление, входящее в химический потенциал. В этом случае решение задачи диффузии не позволило объ-

яснить результаты экспериментов. Объяснение было дано в статье [3]. Различие в концентрациях объяснялось влиянием внешнего давления, которое появляется под действием внешней вытягивающей кристалл силы. Влияние внешней силы на диффузию известно. Она вводится в уравнения переноса в виде слагаемого в выражение диффузионного потока [8] или как слагаемое к химическому потенциалу [9]. В [3] внешняя сила имеет вид линейной зависимости от пространственной координаты, а ее связь с концентрацией компонентов определялась обобщенным уравнением Фика. В этом случае появляется дополнительная степень свободы — перемещение компонентов раствора вне диффузионного слоя под действием внешней силы. Скорость этого перемещения зависит от величины силы и от подвижности компонента [10, 11] в рассматриваемой фазе. Условие сохранения массового потока компонента дает в этом случае разные значения концентрации компонентов в фазах.

В предлагаемой работе для описания связи между распределением концентрации и распределением давления используется линейная неравновесная термодинамика [9, 12]. Учитываются различия в коэффициентах диффузии компонентов и перекрестные эффекты. Можно привести работы, в которых перекрестные эффекты используются для исследования фазовых переходов [13, 14]. Но в [13, 14] рассматриваются быстрые процессы переноса. В предлагаемой работе показано, что взаимодействие между потоками диффузии отдельных компонентов и потоком импульса ведет к появлению неожиданных эффектов. Например, при равенстве прямых коэффициентов диффузии компонентов и равенстве их перекрестных коэффициентов диффузии в диффузионном слое имеет место только распределение давления, связанное с внешней силой, а давление, связанное с распределением концентрации в диффузионном слое, обращается в ноль. В общем случае внешнее давление складывается с давлением, возникающим от взаимодействия компонентов раствора с межфазной границей. Этот эффект может влиять, например, на формирование структуры твердой фазы.

УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ

Рассмотрим уравнения потоков диффузии и количества движения, записанные в форме, используемой в [15].

$$J_A = -\frac{1}{T} L_{AA} \nabla \mu_A - \frac{1}{T} L_{AB} \nabla \mu_B - L_{Ap} \frac{1}{T} \nabla p, \quad (1)$$

$$J_B = -\frac{1}{T} L_{BA} \nabla \mu_A - \frac{1}{T} L_{BB} \nabla \mu_B - L_{Bp} \frac{1}{T} \nabla p, \quad (2)$$

$$w = -\frac{1}{T} L_{pA} \nabla \mu_A - \frac{1}{T} L_{pB} \nabla \mu_B - L_{pp} \frac{1}{T} \nabla p. \quad (3)$$

Здесь J_i — диффузионный поток компонента i ($i = A, B$), μ_i — химический потенциал компонента i , L — феноменологические коэффициенты, p — давление, T — температура раствора, w — скорость раствора. Исходная система уравнений Онсагера дает связь между термодинамическими потоками и термодинамическими силами. Эти уравнения необходимы для замыкания уравнений переноса. Уравнение (3) представляет собой преобразованное с помощью уравнения Дарси уравнение потока количества движения. Систему уравнений (1)–(3) нетрудно свести к двум уравнениям, имеющим вид обобщенных уравнений Фика. Для этого выразим из (3) градиент давления и подставим его в уравнения (1), (2). После преобразований приходим к уравнениям, формально совпадающим с обобщенными уравнениями Фика:

$$c_A(z) \left(w_A(z) - w \right) = -D_A \frac{dc_A(z)}{dz} - D_{AB} \frac{dc_B(z)}{dz} - \vartheta_A \frac{dp(z)}{dz} - G_A w, \quad (4)$$

$$c_B(z) \left(w_B(z) - w \right) = -D_B \frac{dc_B(z)}{dz} - D_{BA} \frac{dc_A(z)}{dz} - \vartheta_B \frac{dp(z)}{dz} - G_B w, \quad (5)$$

где $w_A(z)$, $w_B(z)$ — парциальные скорости компонентов. Коэффициенты этих уравнений зависят от феноменологических коэффициентов, коэффициентов прямой диффузии (D_{0A} и D_{0B}) и парциальных объемов компонентов (ϑ_{0A} и ϑ_{0B}), которые вводятся в равновесной термодинамике.

$$D_A = D_{0A} \left(\frac{L_{AA}}{T} - \frac{L_{Ap} L_{pA}}{L_{pp} T} \right),$$

$$D_B = D_{0B} \left(\frac{L_{BB}}{T} - \frac{L_{Bp} L_{pB}}{L_{pp} T} \right),$$

$$D_{AB} = D_{0B} \left(\frac{L_{AB}}{T} - \frac{L_{Ap} L_{pB}}{L_{pp} T} \right),$$

$$D_{BA} = D_{0A} \left(\frac{L_{BA}}{T} - \frac{L_{Bp} L_{pA}}{L_{pp} T} \right),$$

$$\begin{aligned}\vartheta_A &= -\vartheta_{0A} \left(-\frac{L_{AA}}{T} + \frac{L_{Ap}L_{pA}}{L_{pp}T} \right) - \vartheta_{0B} \left(-\frac{L_{AB}}{T} + \frac{L_{Ap}L_{pB}}{L_{pp}T} \right), \\ \vartheta_B &= -\vartheta_{0A} \left(-\frac{L_{BA}}{T} + \frac{L_{Bp}L_{pA}}{L_{pp}T} \right) - \vartheta_{0B} \left(-\frac{L_{BB}}{T} + \frac{L_{Bp}L_{pB}}{L_{pp}T} \right), \\ G_{Ap} &= -L_{Ap}/L_{pp} G_{Bp} = -L_{Bp}/L_{pp}.\end{aligned}$$

Сделаем несколько преобразований, как в работах [1, 2]. Найдем массовый поток из уравнения Фика для компонента B (5) и подставим его в стационарное уравнение сохранения массового потока:

$$\frac{d}{dz} (c_{Bi}(z)w_{Bi}(z)) = 0. \quad (6)$$

Из полученного уравнения выразим градиент концентрации и подставим его в (5). В результате получаем стационарное уравнение диффузии в виде:

$$\begin{aligned}D_B \frac{\partial^2 c_B(z)}{\partial z^2} + D_{AB} \frac{\partial^2 c_A(z)}{\partial z^2} + \vartheta_{LB} \frac{\partial^2 p(z)}{\partial z^2} + \\ + \frac{1}{D_B} \left(D_{AB} \frac{\partial c_A(z)}{\partial z} + \vartheta_{LB} \frac{\partial p(z)}{\partial z} + \right. \\ \left. + j_B - wc_B(z) + G_{Bp} \right) w = 0.\end{aligned} \quad (7)$$

Здесь введено обозначение массового потока компонента

$$j_B = c_B(z)w_B(z), \quad (8)$$

где $j_{ni} = \text{const}$, так как в любом сечении системы массовый поток любого компонента не зависит от координаты. Полученное таким образом уравнение диффузии содержит массовый поток компонента, куда входит парциальная скорость, а также коэффициент G_{Bp} , который определяет внешнюю силу, под действием которой раствор движется со скоростью w .

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Рассмотрим систему пяти уравнений, состоящую из уравнения диффузии (7), обобщенного уравнения Фика (4) для компонента A , (8) определения массового потока компонента B , а также соотношений для концентраций и определения скорости раствора:

$$c_{Ai}(z) + c_{Bi}(z) = 1, w = c_{Ai}(z)w_{Ai}(z) + c_{Bi}(z)w_{Bi}(z).$$

Составленная таким образом система пяти уравнений в качестве общих решений дает распределение концентраций и давления в жидкой фазе в виде:

$$c_{B,liq}(z) = A_{B,liq} \exp\left(-\frac{wE_{liq}z}{D_{liq}}\right) + \frac{j_{B,liq}}{w} + V_{Gliq}, \quad (9)$$

$$p_{liq}(z) = \alpha A_{Bliq} \exp(-wE_{liq}z) + A_{pliq}wz + B_{pliq}. \quad (10)$$

Здесь A_{Bliq} и A_{pliq} — постоянные интегрирования,

$$E_{liq} = \frac{\vartheta_{Aliq} + \vartheta_{Bliq}}{\vartheta_{Aliq}(D_{Bliq} + D_{BAliq}) + \vartheta_{Bliq}(D_{Aliq} + D_{ABliq})}, \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta_{Aliq} + \vartheta_{Bliq}} (D_{Aliq} - D_{Bliq} + D_{ABliq} - D_{BAliq}). \quad (12)$$

Следует заметить, что на межфазной границе должно выполняться условие сохранения импульса. Это условие для рассматриваемой задачи приводится к виду:

$$\frac{A_{Bliq}(\vartheta_{Asol} + \vartheta_{Bsol})}{\vartheta_{Asol}} \exp\left(-\frac{wz_b}{D_{Bsol}}\right), \quad (13)$$

где z_b — координата межфазной границы, A_{Bsol} — постоянная интегрирования при ограниченной экспоненте общего решения для распределения концентрации твердой фазы. Из (13) следует, что $A_{Bsol} = 0$. Следовательно, концентрация в твердой фазе постоянная.

Рассмотрим распределение давления в жидкой фазе (10). Постоянное слагаемое B_{pliq} — постоянная интегрирования, значение которой зависит от режима фазового перехода. В равновесии она равна внешнему давлению. Коэффициент A_{pliq} определяется градиентом внешнего давления. Постоянные A_{Bliq} , A_{pliq} и B_{pliq} находятся при решении краевой задачи, которая в этой статье не рассматривается. Здесь интерес представляет коэффициент α (12) перед экспонентой распределения давления (10). Первое слагаемое в (10) описывает распределение давления, связанного с диффузией, внутри диффузионного слоя жидкой фазы. Значение α задает величину этого давления. Выражение α имеет выразительную интерпретацию. Если равны коэффициенты прямой диффузии и равны перекрестные коэффициенты, то $\alpha = 0$. Следовательно, в этом случае давления, связанного с диффузией в диффузионном слое, нет. В реальности такого случая быть не может, так как компоненты всегда отличаются между собой, и поэтому речь может идти только о малом отли-

чии коэффициентов диффузии. Обычно при решении задачи диффузии перекрестные эффекты не учитываются, а коэффициенты прямой диффузии берутся равными, поэтому давлением, связанным с диффузией, просто пренебрегают. Если пренебречь только перекрестными эффектами, то рассматриваемая задача дает распределение давления, обусловленного диффузией компонентов в диффузионном слое, величина которого пропорциональна разности коэффициентов диффузии:

$$\alpha = \frac{D_{Aliq} - D_{Bliq}}{\vartheta_{Aliq} + \vartheta_{Bliq}}.$$

Физическую картину этого процесса можно представить так: диффузионные потоки компонентов движутся с разными скоростями. При взаимодействии компонентов происходит обмен количеством движения, что и является причиной изменения давления. Если взять равными коэффициенты диффузии компонентов, то распределение давления в диффузионном слое будут обуславливаться перекрестными эффектами:

$$\alpha = \frac{D_{ABliq} - D_{BAliq}}{\vartheta_{Aliq} + \vartheta_{Bliq}}.$$

Рассматривая распределение давления, трудно дать интерпретацию взаимодействия прямых и перекрестных коэффициентов диффузии. Для описания этого процесса нужно рассматривать как распределение давления, так и распределение концентрации, что выходит за рамки этой статьи.

Запишем выражение коэффициента α в виде:

$$\alpha = \frac{D}{V}, \quad (14)$$

где $D = D_{Aliq} - D_{Bliq} + D_{ABliq} - D_{BAliq}$, $V = \vartheta_{Aliq} + \vartheta_{Bliq}$. В числителе и знаменателе стоят параметры, которые могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Зависимость α (14) показана на рис. 1.

Из приведенных здесь расчетов следует, что давление внутри диффузионного слоя формально может принимать любые значения. Эти значения определяются значениями коэффициентов диффузии компонентов раствора, перекрестными коэффициентами диффузии и парциальными удельными (мольными) объемами. Стрелкой на рис. 1 показана прямая, которая соответствует расчетам с равными коэффициентами прямой и перекрестной диффузии; то есть расчет распределения концентрации и давления при равных

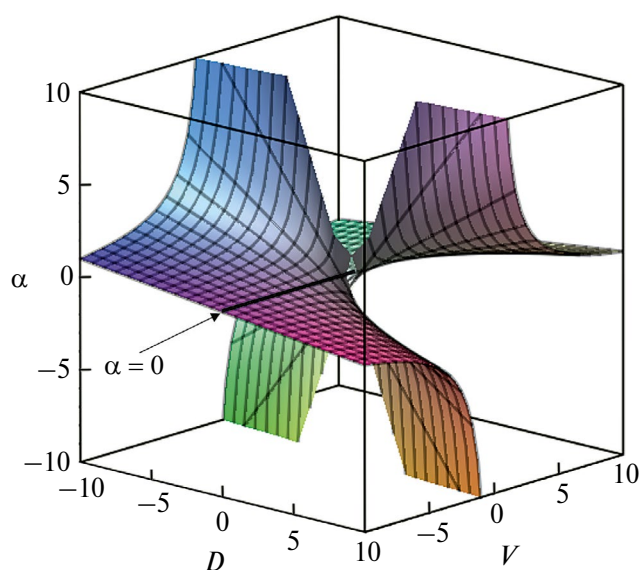


Рис. 1. Зависимость коэффициента α от параметров системы.

коэффициентах диффузии и без учета перекрестных эффектов ведет к потере изменения давления внутри диффузионного слоя, связанного с диффузией компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если просуммировать выводы, которые следуют из текущей работы и работ [1, 2], то следует заключить, что для корректного описания распределения компонентов раствора при фазовых переходах необходимо учитывать:

1. Степень отклонения фаз раствора от равновесия.
2. Кинетику присоединения частиц раствора к новой фазе.
3. Взаимодействие между давлением и диффузией компонентов в фазах.
4. Внешнюю силу, которая перемещает раствор через область фазового перехода.

В этом списке должно быть распределение температуры. Ее расчет не входит в перечисленные работы. В противном случае результаты расчетов могут качественно отличаться от результатов экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН, г. Черноголовка, 142432 Россия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флемингс М. Процессы затвердевания. Мир, 1977. 424 с.
2. Kenneth A. Jackson. Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transition in Materials. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. 419 p.
<https://doi.org/10.1002/3527603891>
3. Гуськов А.П. // Композиты и наноструктуры. 2023. Т. 15. № 2. С. 74.
<https://doi.org/10.36236/1999-7590-2023-15-2-74-94>
4. Bruce Chalmers. Principles of Solidification. Wiley, 1964. 288 p.
5. Guskov Alex. // J. Phys. Commun. 2021. V. 5. 055014. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/2399-6528/abffc4>
6. Sobolev S.L. // Physics Letters A. 2014. P. 475.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2013.12.031>
7. Sobolev S.L. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014. V. 71. P. 295.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.048>
8. John R. Manning. Diffusion kinetics for atoms in crystals. London: D. Van Nostrand company, Inc., 1968. 257 p.
9. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. Мир, 2002. 462 с.
10. Бокиштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 167 с.
11. Старк Дж. П. Диффузия в твердых телах. Энергия. М., 1964. 240 с.
12. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: МИР, 1964. 456 с.
13. Sobolev S.L., Tokmachev M.G., Kolobov Y.R. // Materials. 2023. 16. 1622. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/ma16041622>
14. Sobolev S.L., Poluyanov L.V., Feng Liu // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 395. P. 46.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.03.009>
15. Кьелструп С., Бедо Д., Йоханнессен Э., Гросс Й. Неравновесная термодинамика для инженеров. Второе издание. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2017. 219 p. ISBN 978-981-3200-30-2

Interaction Between Distribution of Pressure and Concentration Solution Components During Phase Transitions

A. P. Guskov^{1, *}

¹Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: guskov@issp.ac.ru

The dependence of the pressure distribution in the diffusion layer during the phase transition of liquid solutions to the solid phase is obtained in the framework of linear nonequilibrium thermodynamics. The crystallization process is described by the equations of diffusion and momentum fluxes. Both direct diffusion of components and cross-effects are taken into account, i.e. direct and cross-diffusion coefficients of components are included in the calculations. The equations of linear nonequilibrium thermodynamics are reduced to equations similar to the generalized Fick equations. The general solutions of these equations are investigated. It is found that when the direct diffusion coefficients of the components are equal and the cross-diffusion coefficients are equal, only the pressure distribution associated with an external force takes place in the diffusion layer. In the general case, the external pressure is combined with the pressure resulting from the interaction of the solution components with the interface.

Keywords: phase transition, solution, direct diffusion, cross effects, direct diffusion coefficient, cross diffusion coefficient, linear nonequilibrium thermodynamics, pressure, thermodynamic force, interfacial boundary.