

# МОДЕЛЮВАННЯ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ СПЛАВІВ ЗА ДОПОМОГОЮ АЛГОРИТМУ ДЖЕКСОНА

Мала М.М.

(Черкаський національний університет ім.Б.Хмельницького)

*Стаття представлена д.ф.-м.н. Гусаком А.М.*

**Анотація.** Досліджено кінетику спінодального розпаду за допомогою алгоритму Кеннета Джексона.

**Abstract.** Based on Kenneth Jackson's model we have studied kinetics of spinodal decomposition.

Ключові слова: фазовий перехід, спінодальний розпад, алгоритм Кеннета Джексона.

## ***Вступ.***

При розробці нових приладів чи матеріалів необхідно враховувати поведінку металевих сплавів за різних умов. Це пов'язано з тим, що у зв'язку з фазовими перетвореннями компонент сплаву його характеристики можуть суттєво змінюватися протягом експлуатації (старіння сплавів) [1]. У зв'язку з цим велика кількість робіт була присвячена дослідженню різних типів розпаду сплавів [2-5]. Проте, часто експериментально передбачити зміну властивостей сплавів з часом є практично неможливо. Тому використання комп'ютерних засобів у таких дослідженнях є надзвичайно актуальним.

Протягом довгого часу метод Монте-Карло був основним у дослідженні такого роду проблем. Проте, час в такій моделі прив'язується до Монте-Карло кроків, що суттєво обмежує дослідження кінетики системи. З іншого боку, нещодавно запропонована феноменологічна модель Кеннета Джексона [6] містить час у явному вигляді. Тому ця модель може бути успішно використана для дослідження характеристик різних типів розпаду сплавів. Через це в даній

роботі, базуючись на моделі Джексона, ми намагаємось дослідити кінетику спінодального розпаду та виокремити основні стадії цього процесу. Результати дослідження можуть розширити вже існуючі знання про кінетику спінодального розпаду.

### Основні положення моделі Джексона

Розглянемо опис рівноваги двокомпонентної системи при сталому тиску та температурі в *наближенні моделі регулярного розчину*, тобто:

а) враховується взаємодія атомів лише з першою координаційною сферою, кількість яких визначається координаційним числом  $z$ , що залежить від структури решітки;

б) взаємодія між атомами описується потенціалами парної взаємодії ( $\varphi_{AA}$ ,  $\varphi_{AB}$ ,  $\varphi_{BB}$ ), які не залежать від концентрації та температури;

в) ентропія регулярного розчину вважається тільки конфігураційною, тобто описується лише той хаос, що пов'язаний з розміщенням атомів різного сорту по вузлах решітки, і не враховується хаос, пов'язаний із коливаннями атомів (вібраційна ентропія).

Внутрішня енергія бінарного сплаву дорівнює:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} Nz (c_A^2 \varphi_{AA} + c_B^2 \varphi_{BB} + 2c_A c_B \varphi_{AB}) = \frac{1}{2} Nz (c_A (1 - c_B) \varphi_{AA} + c_B (1 - c_A) \varphi_{BB} + 2c_A c_B \varphi_{AB}) = \\ &= \frac{1}{2} Nz \left( c_A \varphi_{AA} + c_B \varphi_{BB} + 2c_A c_B \left( \varphi_{AB} - \frac{(\varphi_{AA} + \varphi_{BB})}{2} \right) \right) = \frac{1}{2} Nz (c_A \varphi_{AA} + c_B \varphi_{BB}) - Nz c_A c_B W = \quad (1) \\ &= \frac{1}{2} Nz \left( \frac{N_A}{N} \varphi_{AA} + \frac{N_B}{N} \varphi_{BB} \right) - Nz c_A c_B W \end{aligned}$$

де  $W$  – енергія змішування визначається за формулою:

$$W \equiv \frac{\varphi_{AA} + \varphi_{BB}}{2} - \varphi_{AB} \quad (2)$$

Доданок  $\frac{1}{2} N \left( \frac{N_A}{N} \varphi_{AA} + \frac{N_B}{N} \varphi_{BB} \right)$  з (1) виражає енергію сплаву, який

складається з кристалів чистих компонентів (за умови рівності координаційних чисел у кристалічних структурах компонентів). Цей доданок дає лінійну залежність енергії від концентрації. Dodanok  $- Nz c_A c_B W$  є додатковою енергією у випадку неідеального сплаву.

Ентропія змішування дорівнює [3]:

$$S = S_1 - S_2 = k_B \ln N - k_B \ln N_A N_B! = k_B \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (3)$$

Використавши розклад Стірлінга  $\ln N! \approx N \ln N - N$ , отримаємо, що ентропія змішування наближено рівна

$$S \approx -k_B(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B)) = -k_B(N_A \ln c_A + N_B \ln c_B) = -k_B N(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (4)$$

Тоді вираз для вільної енергії Гельмгольца матиме наступний вигляд

$$F = \frac{1}{2} z(N_A \varphi_{AA} + N_B \varphi_{BB}) + k_B T(N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N}) - NzXW \quad (5)$$

де  $X = c_A c_B$ ,  $c_A = \frac{N_A}{N}$  і  $c_B = \frac{N_B}{N}$ .

Розписуючи вираз вільної енергії через енергії зв'язку, отримаємо

$$F = -\frac{1}{2} z(N_A \varphi_{AA} + N_B \varphi_{BB}) + k_B T(N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N}) + NzXW \quad (6)$$

Розглянемо випадок простої двовимірної квадратної решітки. Припускається, що різносортні атоми випадковим чином розподілені по вузлах. Положення кожного вузла визначається координатами  $(x, y)$ , міжатомна відстань дорівнює  $d$ . Кожен атом має  $z$  найближчих сусідів. Загальна імовірна кількість зв'язків АВ, які може мати вузол  $(x, y)$  дорівнює:

$$zX = \frac{1}{2} c_B(x, y)(c_A(x+d, y) + c_A(x-d, y) + c_A(x, y+d) + c_A(x, y-d)) + \frac{1}{2} c_A(x, y)(c_B(x+d, y) + c_B(x-d, y) + c_B(x, y+d) + c_B(x, y-d)) \quad (7)$$

Це рівняння можна звести до іншого вигляду [6]:

$$zX = z c_A(x, y) c_B(x, y) + \frac{1}{2} (1 - 4c_B(x, y))(c_B(x+d, y) + c_B(x-d, y) + c_B(x, y+d) + c_B(x, y-d) - 4c_B(x, y)) \quad (8)$$

Перший доданок виражає кількість зв'язків АВ в однорідному сплаві, другий доданок – у неоднорідному. Як видно, він містить четверту похідну. Цей доданок дорівнює нулю, якщо склад однорідний або присутній лінійний градієнт концентрації.

Отже, значення третього доданку для виразу вільної енергії наступний:

$$zWNX = WN(zc_A(x, y)c_B(x, y) + \frac{1}{2}(1 - 4c_B(x, y))(c_B(x + d, y) + c_B(x - d, y) + c_B(x, y + d) + c_B(x, y - d) - 4c_B(x, y))). \quad (9)$$

Для знаходження хімічних потенціалів в 2D спочатку запишемо вираз для вільної енергії. Використовуючи формули отримані вище.

$$\begin{aligned} F(x, y) &= -\frac{z}{2}(N_A(x, y)\varphi_{AA} + N_B(x, y)\varphi_{BB}) + k_B T \left( N_A(x, y) \ln \left( \frac{N_A(x, y)}{N} \right) + N_B(x, y) \ln \left( \frac{N_B(x, y)}{N} \right) \right) + \\ &+ \frac{WN}{2}(c_B(x, y)(c_A(x + d, y) + c_A(x - d, y) + c_A(x, y + d) + c_A(x, y - d)) + \\ &+ c_A(x, y)(c_B(x + d, y) + c_B(x - d, y) + c_B(x, y + d) + c_B(x, y - d))) = \\ &= -\frac{z}{2}(N_A(x, y)\varphi_{AA} + N_B(x, y)\varphi_{BB}) + k_B T \left( N_A(x, y) \ln \left( \frac{N_A(x, y)}{N} \right) + N_B(x, y) \ln \left( \frac{N_B(x, y)}{N} \right) \right) + \\ &+ \frac{W}{2} \left( \frac{N_B(x, y)}{N} (N_A(x + d, y) + N_A(x - d, y) + N_A(x, y + d) + N_A(x, y - d)) + \right. \\ &\left. + \frac{N_A(x, y)}{N} (N_B(x + d, y) + N_B(x - d, y) + N_B(x, y + d) + N_B(x, y - d)) \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Потік  $J_i$  атомів з вузла дорівнює добутку частоти та фактору Больцмана, який містить різницю хімічних потенціалів  $\mu_j^* - \mu_j$ , де  $\mu_j^*$  – хімічний потенціал чистого  $j$ -го компонента,  $\mu_0$  – стандартний хімічний потенціал  $j$ -го компонента.

$$J_i = -\Gamma_0 e^{-\frac{\mu_j^* - \mu_j}{k_B T}} = -\Gamma_j P_j \quad (11)$$

$$P_j = e^{-\frac{\mu_j - \mu_j^0}{k_B T}} \quad (12)$$

де  $P_j$  – це активність  $j$ -го компонента.  $\Gamma_0$  зазвичай береться як дебаївська частота, і відхилення від цієї частоти зосереджуються в ентропії та енергії активованого стану. Для ідеального розчину  $P_j = C_j$ , тоді рівняння для потоку атомів перетворюється в нормальне рівняння потоку концентрацій. Результуючий потік у вузол виражається різницею між повним потоком із вузлів до всіх її сусідів, і повним потоком у вузол від сусідів.

Як видно, активність  $P$ , збільшується з зниженням температури. Це означає, що для постійної  $\Gamma$ , яку ми використаємо в наших розрахунках, потоки збільшуються з пониженням температури. Однак, беручи до уваги температурну залежність  $\Gamma$ , потоки зменшуються зі зниженням температури,

так що результуюча енергія активації для дифузії буде меншою, ніж це було отримано з вимірів далеких від критичної точки.

Якщо система не перебуває в рівновазі, потоки двох видів,  $J_A$  і  $J_B$  будуть відрізнятися, оскільки хімічний потенціал для кожного виду на кожній ділянці різний. Оскільки швидкість, з якою атом А міняється місцем з атомом В, повинна бути такою ж, як швидкість зміни місця атома В із атомом А, то  $\Gamma$  є однаковою для обох типів. Різницеві рівняння для дифузії в 2D запишемо у звичайній формі, але використовуємо усереднення потоків двох видів. Потік атомів А протилежний за напрямком до потоку атомів В, тоді потоки сумуються із зміною знаку потоків атомів А.

$$c(x, y, t_{i+1}) = c(x, y, t_i) + \frac{D\Delta t}{d^2} \cdot \frac{\nabla^2 P_B(x, y, t_i) - \nabla^2 P_A(x, y, t_i)}{2} \quad (13)$$

де  $\nabla^2 P_j(x, y, t_i) = \frac{P_j(x-1, y, t_i) + P_j(x+1, y, t_i) + P_j(x, y-1, t_i) + P_j(x, y+1, t_i) - 4P_j(x, y, t_i)}{4},$

$$D = \frac{d^2 \Gamma}{6} [6].$$

### Алгоритм Кеннета Джексона для опису фазових перетворень у бінарних сплавах

1. Початок алгоритму.
2. Ініціалізувати генератор випадкових чисел.
3. Встановити наступні параметри: розмір матриці  $n$ , сталу Больцмана  $k$ , температуру  $temp$ , максимальний час  $tmax$ , крок по часу  $dt$ , координаційне число  $z$ , сталу ґратки  $dx$ , коефіцієнт дифузії  $D$ .
4. За допомогою генератора випадкових чисел заповнити масив  $C$  відповідними ознаками вузлів).
5. Ввести значення величин енергій парних взаємодій між атомами відповідних сортів у вузлах решітки  $\varphi_{AA}, \varphi_{BB}, \varphi_{AB}$ .
6. Обчислити енергію змішування ( $W = \frac{\varphi_{AA} + \varphi_{BB}}{2} - \varphi_{AB}$ ).
7. Поки  $t < tmax$  виконувати:
  - 7.1. Поки  $i \leq n$  виконувати:

7.1.1. Поки  $j \leq n$  виконувати:

7.1.1.1. Для граничних моментів використати умови Борна-Кармана:

якщо  $i < n$ , то  $ip1 := i+1$ , інакше  $ip1 := 1$ ,

якщо  $i > l$ , то  $im1 := i-1$ , інакше  $im1 := n$ ,

якщо  $j < n$ , то  $jp1 := j+1$ , інакше  $jp1 := 1$ ,

якщо  $j > l$ , то  $jm1 := j-1$ , інакше  $jm1 := n$ .

7.1.1.2. Обчислити різницю хімічних потенціалів  $j$ -тих компонентів

відповідних сортів у заданих і стандартних умовах ( $\mu_A - \mu_A^0 \equiv ma$ ,

$\mu_B - \mu_B^0 \equiv mb$ ):

$$ma := k * temp * \ln(1 - C[i,j]) + W/2 * (-4 * C[i,j] + (2 * C[i,j] + 1) * C[ip1,j] + C[im1,j] + C[i,jp1] + C[i,jm1]);$$

$$mb := k * temp * \ln(C[i,j]) + W/2 * (8 - 4 * C[i,j] + (2 * C[i,j] - 3) * C[ip1,j] + C[im1,j] + C[i,jp1] + C[i,jm1]).$$

7.1.1.3. Обчислити активності  $j$ -тих компонентів відповідних сортів:

$$pa[i,j] := \exp(ma / (k * temp));$$

$$pb[i,j] := \exp(mb / (k * temp)).$$

7.2. Поки  $i \leq n$  виконувати:

7.2.1. Поки  $j \leq n$  виконувати:

7.2.1.1. Для граничних моментів використати умови Борна-Кармана:

якщо  $i < n$ , то  $ip1 := i+1$ , інакше  $ip1 := 1$ ,

якщо  $i > l$ , то  $im1 := i-1$ , інакше  $im1 := n$ ,

якщо  $j < n$ , то  $jp1 := j+1$ , інакше  $jp1 := 1$ ,

якщо  $j > l$ , то  $jm1 := j-1$ , інакше  $jm1 := n$ .

7.2.1.2. Обчислити коефіцієнт обмеження виходу концентрації за допустимі норми  $[0;1]$

$$koef := 4 * c[i,j] * (1 - c[i,j]).$$

7.2.1.3. Обчислити нові ознаки вузлів масиву  $C$  за допомогою різницевого рівняння дифузії

$$cnew := c[i,j] + koef * D * dt / (8 * \text{sqr}(dx)) * (Pb[im1,j] + Pb[ip1,j] + Pb[i,j-1] + Pb[i,jp1] - 4 * Pb[i,j] - Pa[im1,j] - Pa[ip1,j] - Pa[i,jm1] - Pa[i,jp1] + 4 * Pa[i,j]).$$

7.3. Поки  $i \leq n$  виконувати:

7.3.1. Поки  $j \leq n$  виконувати:

7.3.1.1. Якщо  $c[i,j] < 0.49$ , то `Series1.AddBubble(i,j,1.2,"clyellow)`,  
інакше, якщо  $(c[i,j] > 0.49)$  і  $(c[i,j] < 0.51)$ , то  
`Series1.AddBubble(i,j,1.2,"clgreen)`, інакше  
`Series1.AddBubble(i,j,1.2,"clblue)`.

8. Збільшити час  $t:=t+dt$ .

9. Кінець алгоритму.

### Результати моделювання

Подібно до обрахунків з використанням методу Монте Карло, поведінка сплаву суттєво змінюється залежно від значення енергії змішування. Коли  $W < 0$  з бінарного сплаву з плином часу починають виділятися впорядковані області, що з часом розростаються та перетворюються у домени (див. рис. 1). При цьому система прагне мінімізувати кількість взаємодій між атомами одного сорту і максимально збільшити кількість взаємодій між атомами двох різних сортів.

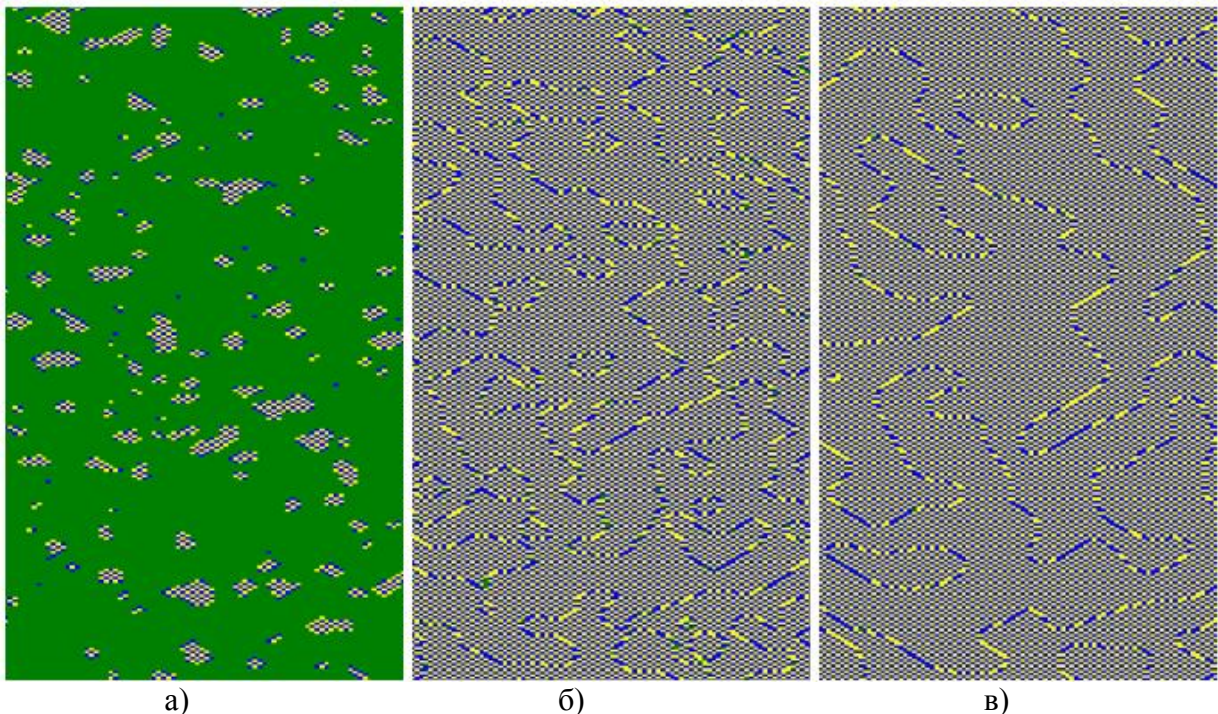


Рис.1. Впорядкована структура з виділенням доменів а)  $\tau = 50,1$ , б)  $\tau = 130,1$ ,  
в)  $\tau = 580,1$

Коли  $W=0$  система є ідеальною і практично ніяких змін в цій системі не відбувається (див.рис. 2). З іншого боку, коли  $W>0$  розпад компонентів стає

термодинамічно вигідним, при цьому в залежності від концентрацій компонентів А і В є можливими два типу розпаду: утворення острівків (див. рис. 3) та спінодальний розпад (див. рис. 4).

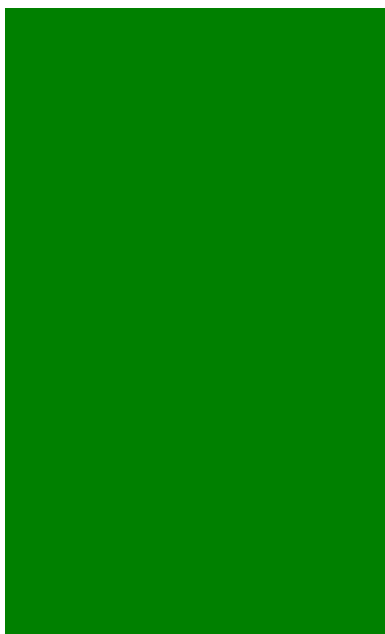


Рис.2. Ідеальна структура ( $\tau = 580,1$ )

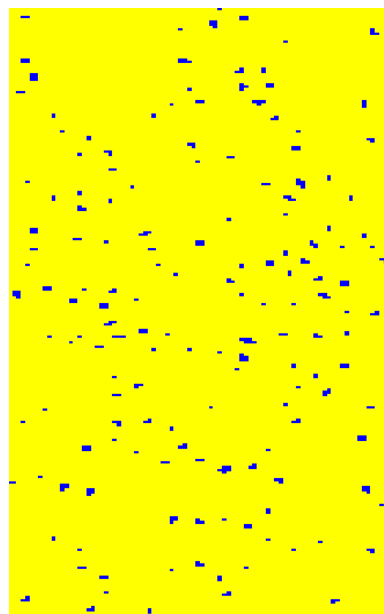
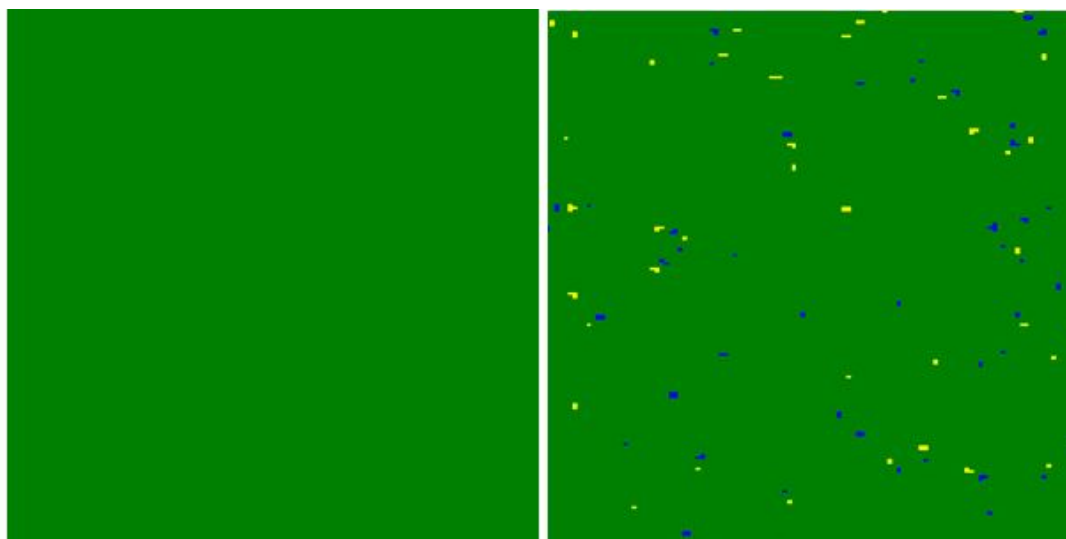


Рис.3. Утворення «острівків» ( $\tau = 220,1$ )



а)

б)



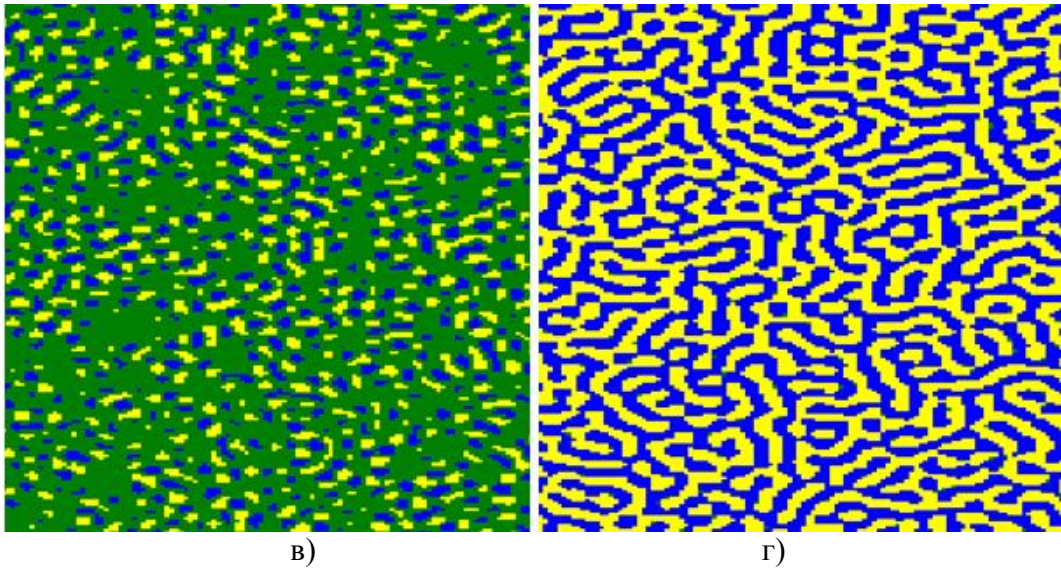


Рис.4. Спінодальний розпад а)  $\tau = 0$ , б)  $\tau = 74,1$ , в)  $\tau = 104,1$ , г)  $\tau = 294,1$

Розглянемо більш детально випадок спінодального розпаду.

1. Знайдемо залежність характерної довжини неоднорідності системи від часу.

$$L = \sqrt{\frac{\sum \sum (c[i, j] - \bar{c})^2}{\sum \sum \left( \left( \frac{c[i, j] - c[i-1, j]}{2h} \right)^2 + \left( \frac{c[i, j+1] - c[i, j-1]}{2h} \right)^2 \right)}} \quad (14)$$

де  $h$  – міжатомна відстань,  $c[i, j]$  – концентрація відповідного елемента,  
 $\bar{c} = \frac{\sum \sum c[i, j]}{N^2}$  – середнє значення концентрації,  $N \times N$  – кількість елементів масиву.

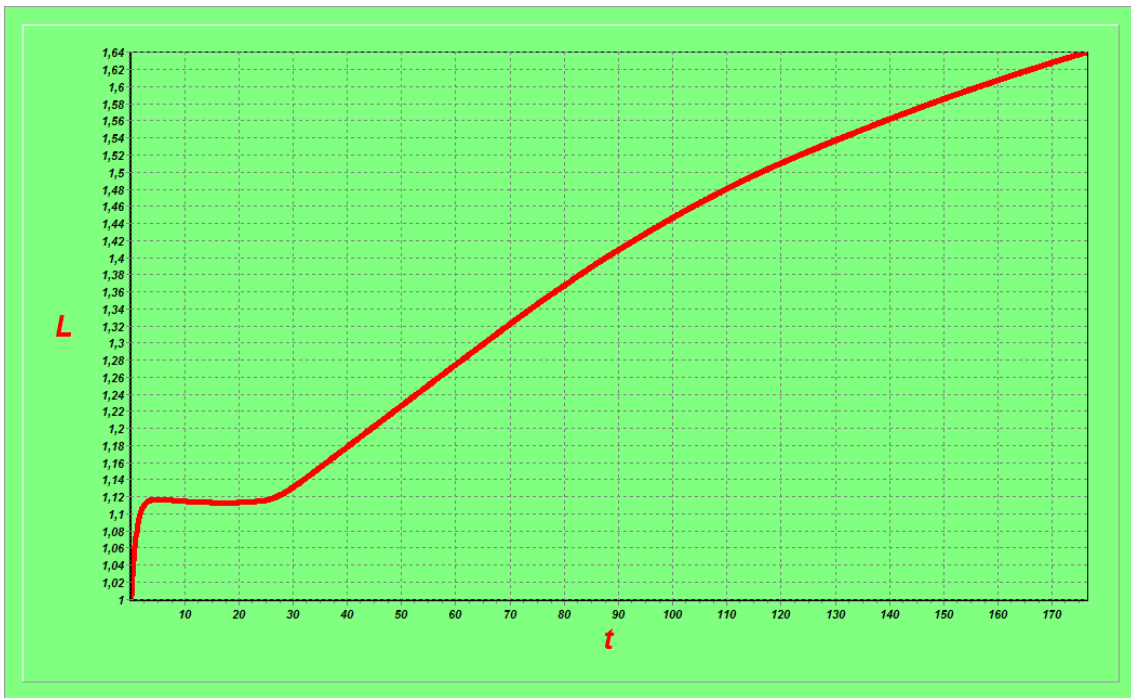


Рис.5. Залежність характерної довжини неоднорідності системи від часу  
 Логарифмічна залежність характерної довжини неоднорідності від часу  
 матиме наступний вигляд.

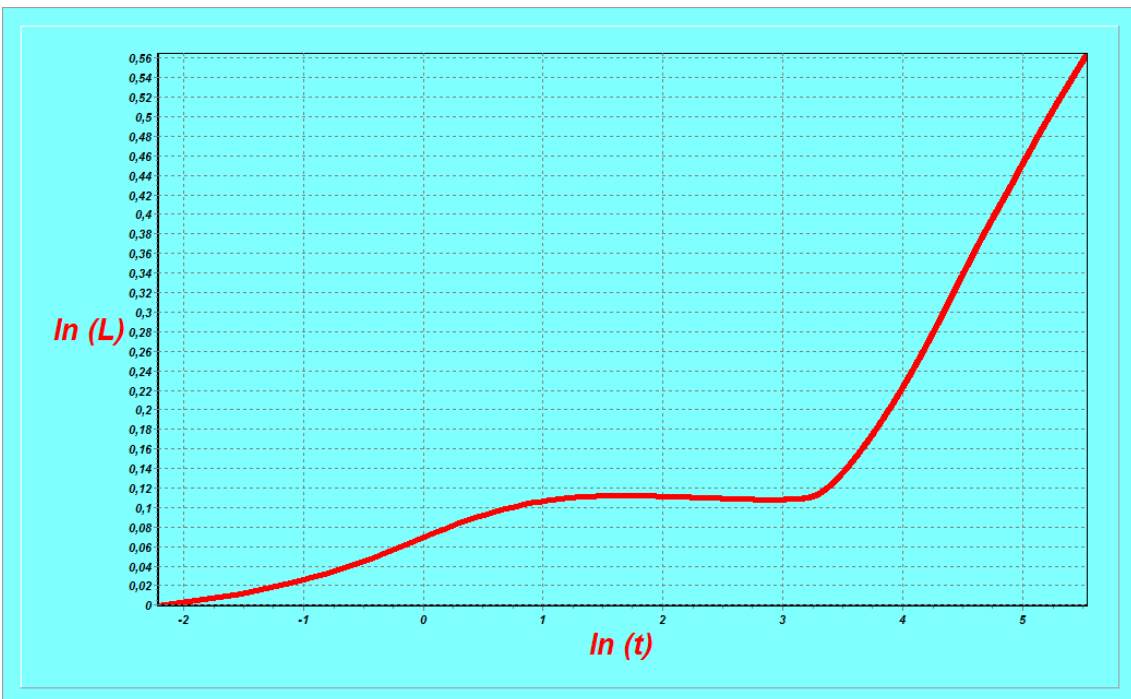


Рис.6. Логарифмічна залежність характерної довжини неоднорідності системи від часу

2. Знайдемо залежність ефективного показника кінетики розпаду від часу.

$$n = \frac{d \ln L}{d \ln t} = \frac{t}{L} \frac{dL}{dt} \quad (15)$$

$L$  – характерна довжина неоднорідностей

Розпишемо через різницеві рівняння

$$\frac{dL}{dt} = \frac{L(t) - L(t-1)}{dt} \quad (16)$$

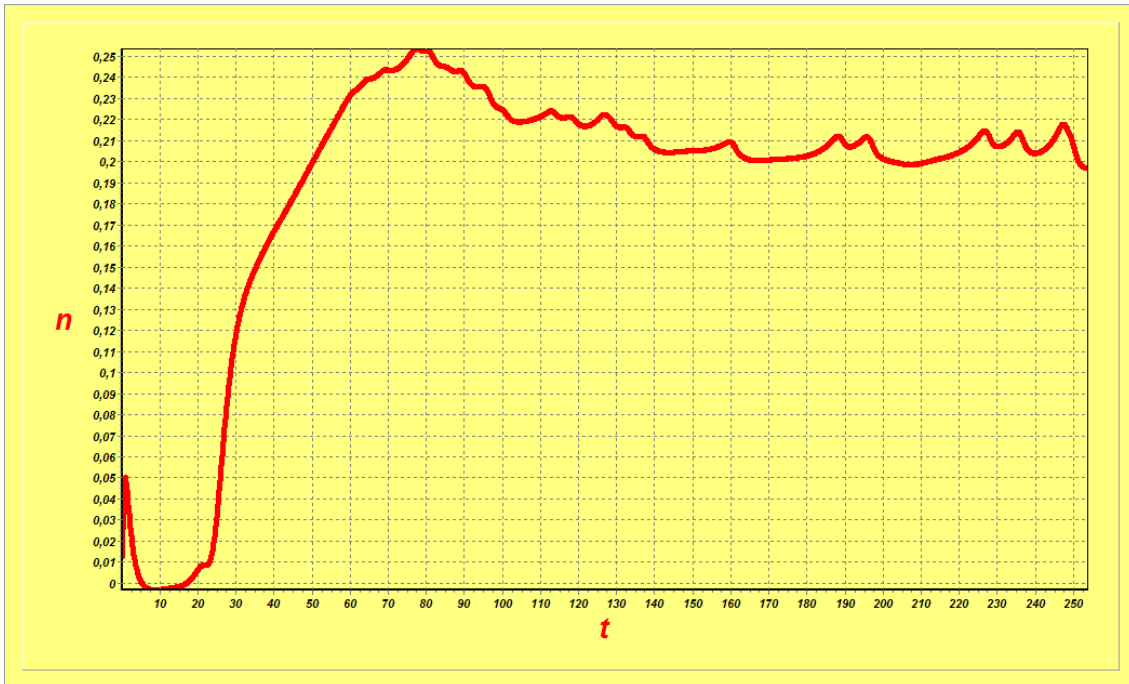


Рис.7. Залежність ефективного показника кінетики розпаду від часу

3. Знайдемо залежність девіації, тобто характеристики ступеня розпаду (ступеня розділення компонентів), від часу.

$$dev = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (c - \bar{c})^2}}{N} \quad (17)$$

де  $\bar{c} = \frac{\sum \sum c[i, j]}{N^2}$  – середнє значення концентрації

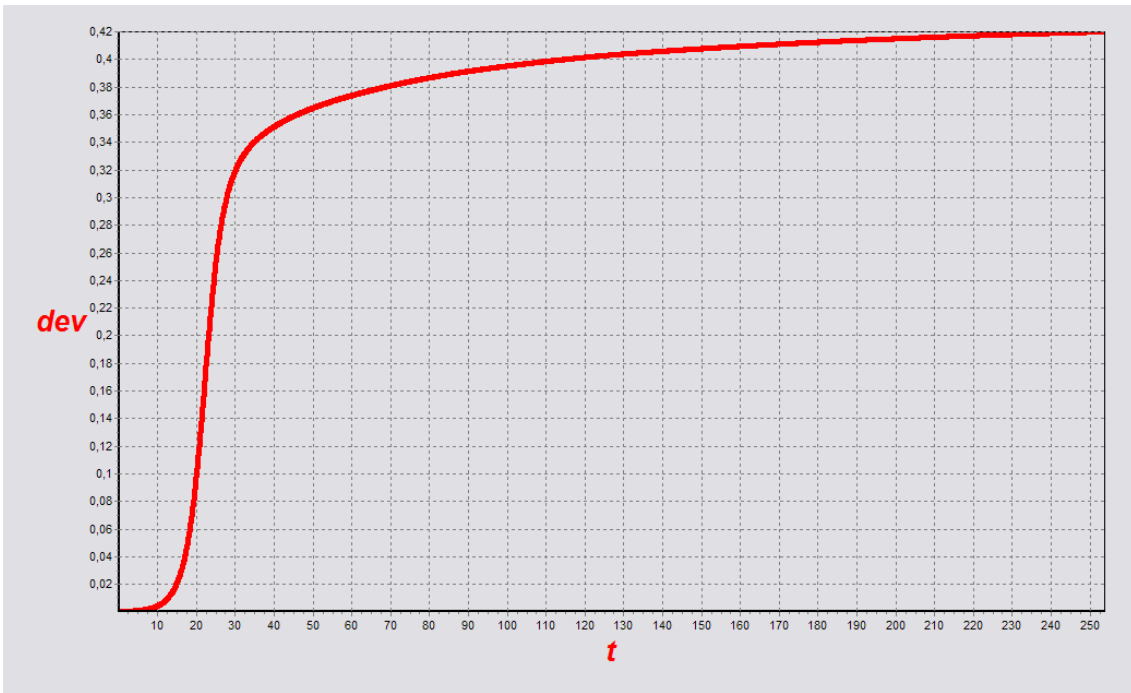


Рис.8. Залежність девіації від часу

Залежність логарифму девіації від часу матиме наступний вигляд.

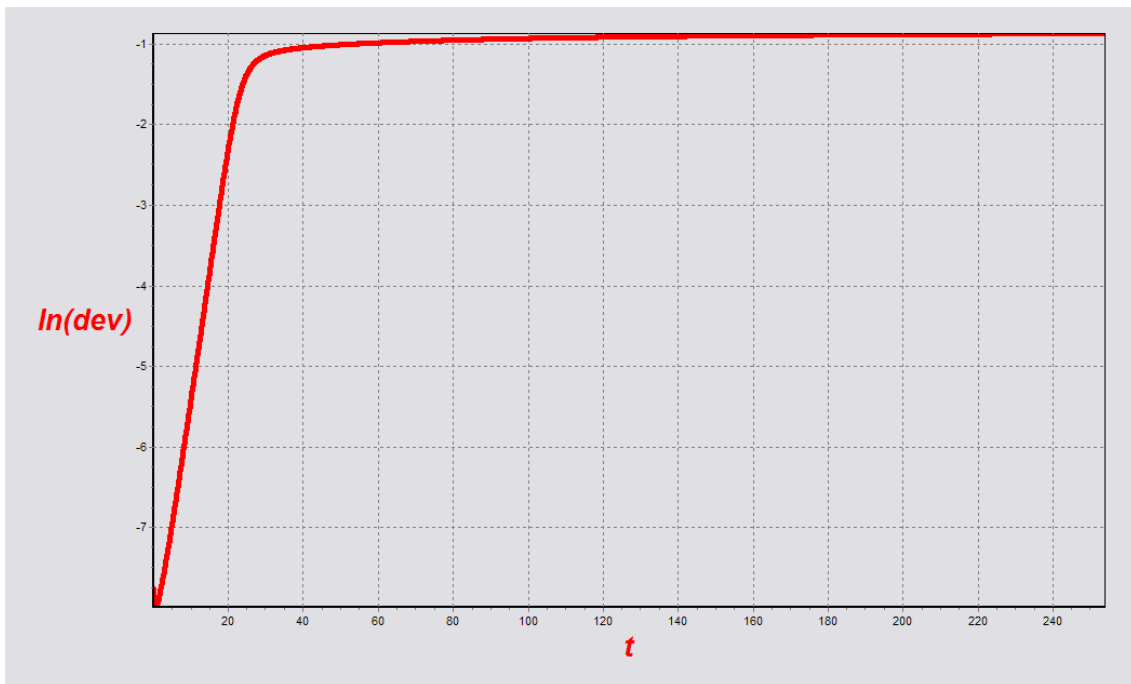


Рис.9. Залежність логарифму девіації від часу

Особливий інтерес становить порівняння залежностей характерної довжини неоднорідностей та девіації від часу.

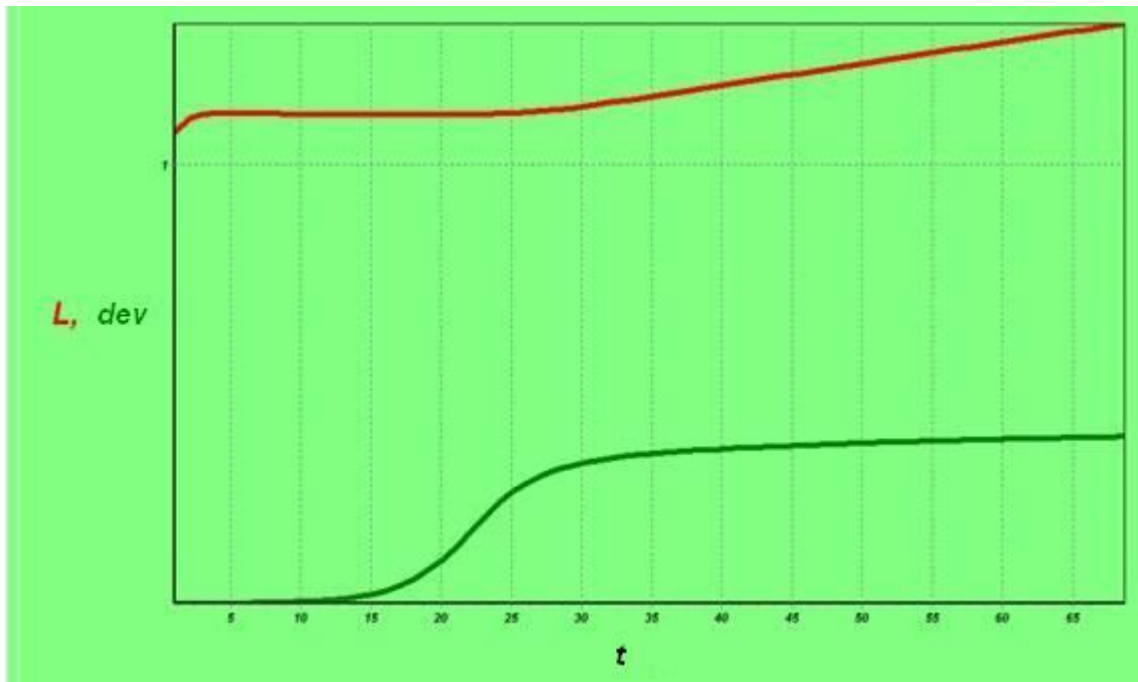


Рис.10. Залежність характерної довжини неоднорідностей/девіації від часу

### ***Висновки***

Аналіз приведених результатів показує, що процес спінодального розпаду можна розділити на наступні стадії, які характеризуються зміною двох основних параметрів процесу – характерної довжини неоднорідностей та концентраційної девіації.

*На першій стадії* ( $\tau \in [0;4]$ ) швидко, по експоненційному закону наростає характерна довжина неоднорідностей. При цьому значення девіації майже не змінюється. На цій стадії формується певна «морфологічна мапа», тобто система ізоконцентраційних поверхонь (для двохвимірному простору – кривих), але сам розпад ще лише починається.

*На другій стадії* ( $\tau \in [4;26]$ ) топологія сформованої раніше «морфологічної мапи» практично не змінюється, характерна довжина неоднорідностей залишається сталою, зате девіація наростає дуже різко (відбувається власне розпад). Друга стадія закінчується тоді, коли величина девіації стає рівна напівширині спінодальної області, це відповідає ситуації коли вже нічому розпадатися.

На третій стадії ( $\tau > 26$ ) девіація вже майже не зростає, оскільки зростати вже нікуди, розшарування досягло границь спінодальної області. Натомість починає знову збільшуватися, але повільно, характерна довжина неоднорідностей. Це відповідає добре відомому процесу коалесценції, коли великі зерна ростуть за рахунок поїдання малих.

### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Чуїстов К.В. Старіння металевих сплавів. К.:Академперіодика, 2003. – 284 с.
2. Kurt Binder. Spinodal Decomposition/Material Science and Technology. – 1990. – pg. 406 – 466.
3. Жданов Г.С. Физика твердого тела. – М.: Издательство Московского университета, 1962. – 498 с.
4. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
5. Кан Р.У., Хаазен П. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами/ Перевод с английского Абрамова О.В., Серебрякова А.В. –М.:Металлургия, 1987. – 624 с.
6. Kenneth A. Jackson .Diffusion during phase separation/ Journal of Non-Crystalline Solids 365. – 2010. – pg. 1109-1130