

11,12

Моделирование распада бинарных сплавов на основе метода функционала плотности свободной энергии

© П.Е. Львов¹, В.В. Светухин^{1,2}

¹ Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

² Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Ульяновск, Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2016 г.)

На основе уравнения Кана–Хилларда проведено моделирование распада для трехмерного фрагмента твердого раствора, удовлетворяющего приближению регулярного раствора, с учетом гауссовых флуктуаций начального состояния сплава. Моделирование проводилось для нескольких температур, при этом выявлено наличие четырех стадий (зарождение, рост, коагуляция и коалесценция). Установлено влияние температуры на распределение фаз в процессе распада бинарных сплавов, а также выявлены особенности смены рассмотренных стадий.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России и проекта РФФИ № 16-01-00542.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44061.246

1. Введение

Проблема образования выделений второй фазы в твердых растворах является одной из основных задач физики конденсированного состояния, поскольку изменение распределения фаз сплава в значительной степени определяет его свойства: механические, электрические, оптические и др.

При описании образования частиц второй фазы в области стабильных и метастабильных состояний могут быть использованы подходы классической и неклассической теории нуклеации [1,2]. В рамках классической теории нуклеации фазовый переход первого рода в бинарных сплавах рассматривается как блуждание частиц второй фазы в пространстве размеров, управляемое процессами диффузии атомов сплава в матрице. Частицы второй фазы (кластеры) при этом описываются в рамках капиллярного приближения [1,2], которое не учитывает целый ряд особенностей формирования выделений на ранней стадии: протяженность межфазной границы, переменность состава кластеров, переменность коэффициента поверхностного натяжения и др. Кроме того, требуется использование дополнительных приближений для описания процесса флуктуационного зарождения второй фазы [1,2]. В ряде практически значимых случаев необходимо учитывать также и взаимодействие между самими кластерами. Данный процесс может быть достаточно значимым как на ранней стадии, когда концентрация зародышей новой фазы может быть достаточно высокой, так и на более поздней стадии, когда процесс коагуляции может оказывать существенное влияние на процесс распада твердых растворов [3,4].

Все данные особенности формирования фаз могут быть учтены естественным образом на основе метода

функционала плотности свободной энергии [5]. Одним из основных уравнений для моделей такого типа является уравнение Кана–Хилларда [5–7], которое, как правило, применяется (с учетом различных модификаций) для описания процесса формирования фаз в области спиноподобного распада (см., например, [8–10]). Использование данного уравнения для описания процесса нуклеации также является весьма эффективным (см., например, [11,12]), поскольку позволяет рассматривать кластеры, имеющие переменный состав и характеризующиеся протяженной областью сопряжения фаз и переменным поверхностным натяжением. При этом линейный размер кластеров зачастую оказывается сравнимым с размером области сопряжения фаз и может составлять несколько нанометров [11–15]. С помощью метода функционала плотности свободной энергии без каких-либо дополнительных приближений могут быть рассмотрены такие процессы как диффузионное взаимодействие между кластерами и коагуляция (слияние) кластеров в процессе их роста с учетом неоднородности распределения состава сплава по объему системы.

Существенным недостатком данного метода является его высокая требовательность к вычислительным ресурсам. В связи с этим, удается, как правило, рассматривать сравнительно небольшие фрагменты твердого раствора. На ранней стадии распада данный недостаток может быть отчасти преодолен при использовании блочного подхода к моделированию [16].

Таким образом, в настоящей работе ставится задача проведения моделирования процесса распада бинарного сплава на основе уравнения Кана–Хилларда в области стабильных и метастабильных состояний. При этом должны быть установлены кинетика распада твердого раствора, а также особенности формирования второй фазы на различных стадиях распада.

2. Основные модельные приближения

Рассмотрим распад бинарного сплава, удовлетворяющего приближению регулярных растворов, на основе уравнения Кана–Хилларда [5–7]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[M \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial c} - \kappa \nabla^2 c \right) \right], \quad (1)$$

где $c \equiv c(\mathbf{r}, t)$ — концентрация атомов растворенного вещества в матрице, \mathbf{r} — радиус-вектор, M — подвижность, κ — постоянный коэффициент, определяющий энергию сопряжения фаз [7], $f \equiv f(c)$ — свободная энергия смешения, приходящаяся на одну частицу:

$$f(c) = \Omega c(1 - c) + k_B T [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)], \quad (2)$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана, Ω — параметр квазихимического взаимодействия.

Полагая, что коэффициент подвижности M является постоянным, уравнение Кана–Хилларда (1) может быть приведено к безразмерным переменным

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \nabla^{*2} \left(\frac{\partial f^*}{\partial c} - \kappa^* \nabla^{*2} c \right), \quad (3)$$

где $f^* = \frac{f}{k_B T_c}$, $\kappa^* = \frac{\kappa}{k_B T_c a^2}$, $\tau = t \frac{MRT_c}{a^2}$, $\nabla^* = a \nabla$, $T_c = \frac{\Omega}{2k_B}$ — критическая температура, a — период решетки. Координата \mathbf{r}^* при этом является безразмерной и измеряется в периодах решетки $\mathbf{r}^* = \mathbf{r}/a$.

Для выявления особенностей формирования фаз на различных стадиях распада твердых растворов рассмотрим сплав, имеющий исходный состав равный 16 at.%, для нескольких температур, соответствующих области стабильных и метастабильных состояний ($0.65T_c$, $0.67T_c$, $0.7T_c$). Диаграмма фазового равновесия, на которой указаны рассматриваемые температуры, приведена на рис. 1.

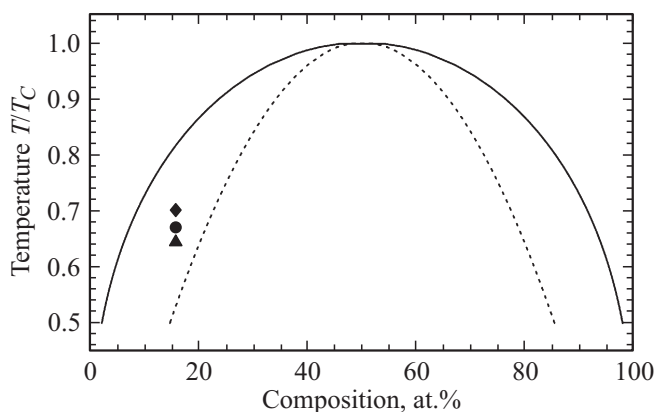


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия бинарного сплава. Точками отмечены рассматриваемые температуры ($0.65T_c$, $0.67T_c$, $0.7T_c$) сплава, имеющего состав 16 at.%. Сплошная линия — бинодаль, пунктирная — спинодаль.

Параметры фазового равновесия бинарного сплава, имеющего состав 16 at.%, для нескольких температур (c_b — равновесный состав матрицы, c_s — граница метастабильности)

Температура, T/T_c	c_b , at.%	c_s , at.%	σ , at.%
0.65	6.40	20.42	11.02
0.67	7.21	21.28	10.31
0.70	8.57	22.61	9.51

3. Начальные и граничные условия

Реальные сплавы, как правило, проходят высокотемпературную гомогенизацию, которая приводит к полному исчезновению частиц второй фазы. Флуктуации состава сплава после гомогенизации на практике удовлетворительно описываются биномиальным распределением [3,4]. В момент начала отжига флуктуационное поле твердого раствора переходит от начального состояния (обусловленного процессом гомогенизации) в состояние, соответствующее условиям, при которых наблюдается распад твердого раствора [16]. Если предположить, что процесс трансформации флуктуационного поля происходит сравнительно быстро, то состояние сплава на начальной стадии отжига можно определить с помощью равновесных флуктуаций, которые зависят от состава сплава и температуры.

Флуктуации состава на начальной стадии распада могут быть определены в соответствии с классической теорией флуктуаций [5,17], при этом дисперсия для состава сплава может быть вычислена в виде [5,17] (см. также [12])

$$\sigma^2 = \frac{v_0 k_B T}{V_0 \left. \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right|_{c_M}}, \quad (4)$$

где V_0 — размер области однородности сплава, v_0 — объем, приходящийся на один атом. Предположим, что сплав имеет кубическую решетку, тогда область однородности сплава можно принять соответствующей кубу с ребром длиной na ($n = 4$), тогда $V_0 = n^3 a^3$, $v_0 = a^3$. Результаты расчета среднеквадратичного отклонения σ для рассматриваемых температур по формуле (4) приведены в таблице.

Граничные условия при решении уравнения Кана–Хилларда (3) будем считать периодическими.

4. Численные методы

Решение уравнения Кана–Хилларда (3) с указанными выше (п. 3) начальными и граничными условиями проводилось с помощью спектрального метода [7,18] на основе дискретного преобразования Фурье. В соответствии с данным методом Фурье-образ для параметра порядка $\tilde{\eta}_k^{n+1}$ ($\eta = 2c - 1$) в момент времени $\tau_{n+1} = (n + 1)\Delta\tau$ может быть выражен с помощью явно-неявной разностной схемы [7,18] через соответствующее значение $\tilde{\eta}_k^n$ в

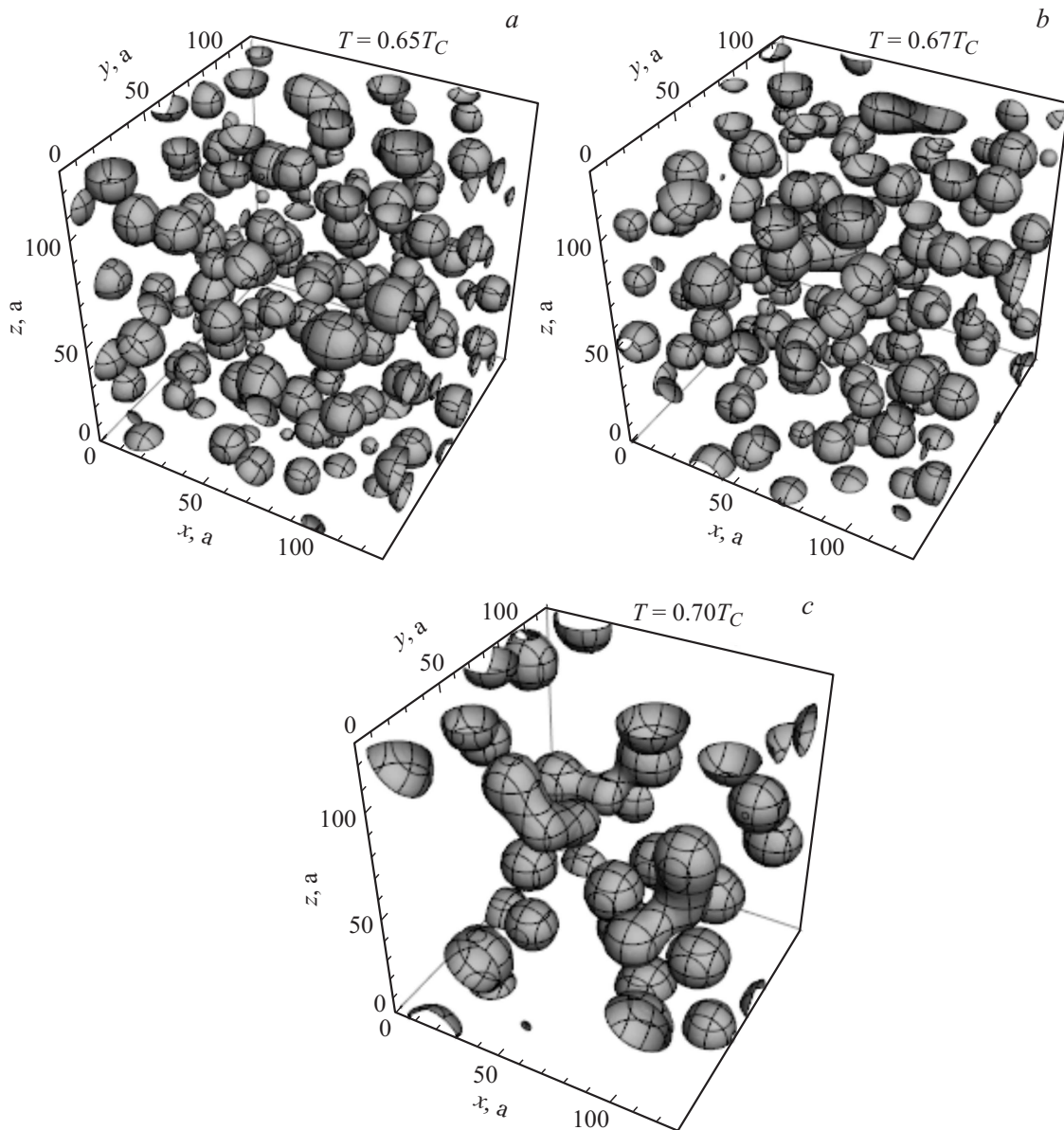


Рис. 2. Распределение фаз для сплава, содержащего 16 at.% примеси в момент времени $\tau = 1220$ для трех температур: a — $T = 0.56T_C$, b — $T = 0.67T_C$, c — $T = 0.7T_C$. Частицы второй фазы выделены поверхностями, соответствующими постоянному составу твердого раствора (40 at.%).

предыдущий момент времени τ_n :

$$\tilde{\eta}_{\mathbf{k}}^{n+1} = \frac{\tilde{\eta}_{\mathbf{k}}^n + A_{\mathbf{k}} \tilde{\varphi}_{\mathbf{k}}^n \Delta\tau}{1 - 2A_{\mathbf{k}} \Delta\tau + \kappa^* A_{\mathbf{k}}^2 \tilde{\eta}_{\mathbf{k}}^n \Delta\tau}, \quad (5)$$

где \mathbf{k} — волновые векторы, используемые для построения дискретного Фурье-преобразования, коэффициенты $A_{\mathbf{k}}$ определяются в виде $A_{\mathbf{k}}(i\mathbf{k})^2$, $\tilde{\varphi}_{\mathbf{k}}^n$ — Фурье-образ производной свободной энергии смещения $f^*(c)$ по концентрации c с учетом линейной стабилизации $\varphi(\eta) = f^*([\eta + 1]/2) - 2\eta$ [7] в момент времени τ_n .

Разностная схема (5) была реализована на основе параллельных вычислений с использованием графических процессоров (GPU), что позволило получить достаточно

эффективный инструмент для анализа фазовых переходов на основе уравнения Кана–Хилларда.

Моделирование проводилось для фрагмента твердого раствора $L_x \times L_y \times L_z$ ($L_x = L_y = L_z = 128a$) с шагом по времени $\Delta\tau = 0.003$, параметр κ^* был принят равным 0.25.

Определение узлов, относящихся ко второй фазе, проводилось в соответствии с методикой, традиционно применяемой при экспериментальном исследовании сплавов с помощью метода атомного зондирования (см. например, [3,4,19]). Сначала проводилось усреднение состава сплава в окрестности каждого узла в пределах сферы радиусом R_{\max} , затем выделялись узлы, усредненный состав для которых превышал поро-

говое значение c_{\min} . В данной работе было принято: $c_{\min} = 40 \text{ at.}\%$, $R_{\max} = 2a$.

Распределение узлов, отнесенных ко второй фазе, по кластерам проводилось на основе метода ближайшего соседа [19,20]. Узлы, соответствующие второй фазе, относились к одному и тому же кластеру, если расстояние между ними было $R \leq R_{\max}$.

Поскольку кластеры могут взаимодействовать между собой как за счет диффузионного, так и латерального взаимодействия, то образующиеся выделения второй фазы могут иметь весьма сложную форму. В связи с этим, линейный размер кластера будем характеризовать эквивалентным радиусом

$$R = \left(\frac{3Nv_0}{4\pi} \right)^{1/3},$$

где N — количество узлов, отнесенных к данному кластеру.

Концентрация кластеров может быть вычислена путем непосредственного подсчета их количества N_c , обнаруженного в объеме системы $V = (L - 1)^3 a^3$:

$$n = \frac{N_c}{V}.$$

5. Результаты моделирования

На рис. 2 приведены результаты моделирования распределения фаз для рассматриваемых температур в один и тот же момент времени τ . Как следует из рисунков, изменение температуры приводит к изменению распределения фаз в твердом растворе. С увеличением температуры концентрация частиц второй фазы уменьшается за счет изменения энергии взаимодействия, при этом размер кластеров становится больше, а концентрация меньше. Это обусловлено уменьшением степени пересыщения, удалением сплава от границы метастабильности и соответственно увеличению работы зародышеобразования. Важно заметить, что время τ , используемое в данной работе, является безразмерным, т. е. для трех рассматриваемых температур реальные временные интервалы могут существенно отличаться ввиду зависимости коэффициента подвижности от температуры.

Как следует из результатов моделирования, на начальной стадии распада твердого раствора наблюдается сложное сочетание механизмов формирования второй фазы (см. также [12]). На ранней стадии для всех температур одновременно наблюдается реализация нескольких механизмов: зарождение, диффузионный рост кластеров, диффузионное взаимодействие между кластерами, а также коагуляция. Наличие смешанного механизма на стадии зарождения обусловлено флуктуационным образованием большого количества неоднородностей состава сплава (как устойчивых, так и неустойчивых), характеризующихся высокой концентрацией и неравномерным расположением в объеме системы.

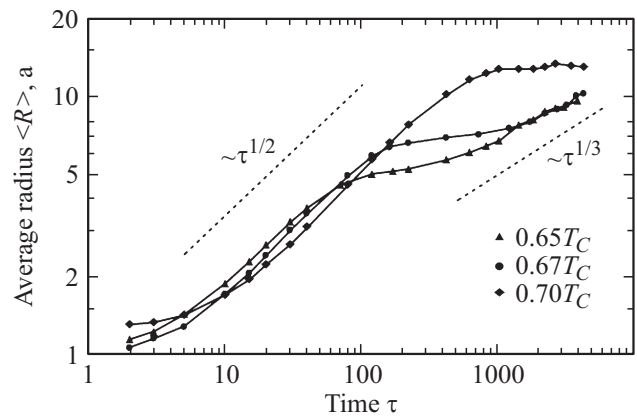


Рис. 3. Зависимость концентрации кластеров в сплаве, содержащем 16 at.% примеси, от времени отжига для трех температур: $0.65T_C$, $0.67T_C$, $0.7T_C$. Точки — результат моделирования, сплошные линии — линейная экстраполяция.

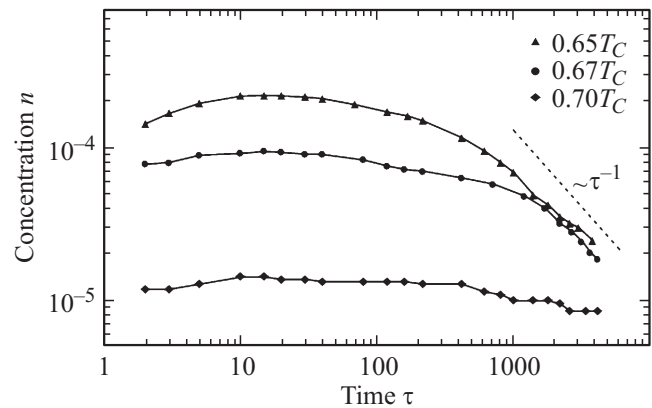


Рис. 4. Зависимость среднего размера кластеров для сплава, содержащего 16 at.% примеси от времени отжига для трех температур: $0.65T_C$, $0.67T_C$, $0.7T_C$. Точки — результат моделирования, сплошные линии — линейная экстраполяция.

Дальнейший распад твердого раствора может быть разделен на стадии, на которых доминирующим оказывается один из указанных выше механизмов. Выявление данных стадий распада может быть проведено, исходя из анализа зависимости концентрации кластеров и их среднего размера от времени отжига, которые приведены на рис. 3 и 4. В частности, отнести тот или иной участок к различным стадиям можно, сопоставляя расчетные зависимости с широко известными асимптотиками для стадий диффузионного роста и коалесценции.

Стадия зарождения обусловлена достаточно быстрым увеличением концентрации кластеров при слабом изменении среднего размера.

Диффузионная стадия может быть выявлена по наличию слабого изменения концентрации кластеров ($dn/d\tau \approx 0$) при наличии роста среднего размера по закону, близкому к $R \propto \tau^{1/2}$ (см. также [11]). На данной стадии рост кластеров происходит за счет поглощения вещества из матрицы, которая все еще имеет значительную степень пересыщения. Результаты моделирования

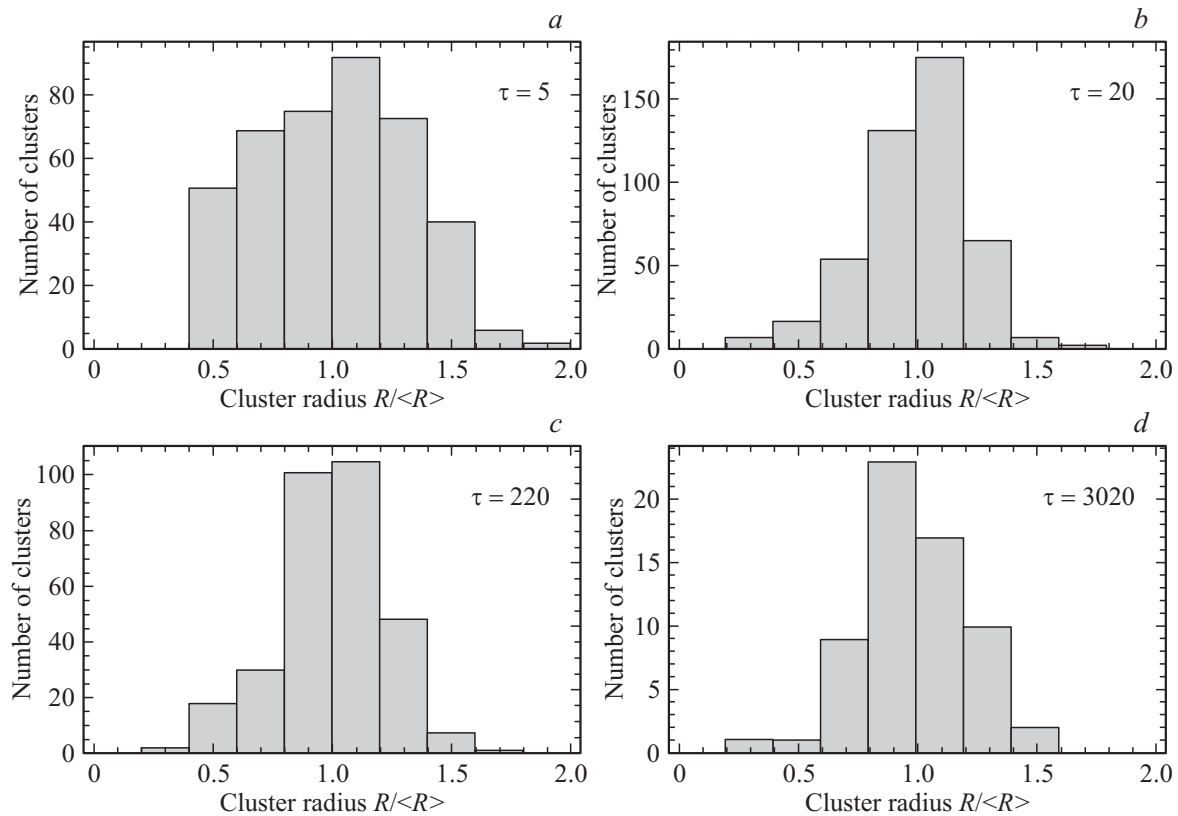


Рис. 5. Функции распределения кластеров по размерам для сплава, содержащего 16 at.% примеси при температуре $0.65T_C$, в различные моменты времени (указаны на рисунках). Средний радиус кластеров для данных кривых составил: $a - \langle R \rangle = 0.41$ (зарождение), $b - \langle R \rangle = 0.76$ (рост), $c - \langle R \rangle = 1.50$ (коагуляция), $d - \langle R \rangle = 2.61$ (коалесценция).

на данной стадии хорошо согласуются с известными результатами теории диффузионного роста кластеров [1,2].

Стадия коалесценции может быть выделена по наличию роста среднего размера кластеров по закону, близкому к $R \propto \tau^{1/3}$, при одновременном уменьшении концентрации кластеров $n \propto \tau^{-1}$. Степень пересыщения матрицы на стадии коалесценции является достаточно низкой, а рост крупных кластеров осуществляется за счет растворения мелких. Расчетные зависимости для среднего размера и концентрации кластеров удовлетворительно согласуются с теорией коалесценции [21,22].

Стадия коагуляции является промежуточной между диффузионной стадией и коалесценцией, а также характеризуется достаточно медленным уменьшением концентрации кластеров и медленным ростом размера кластеров. В рассмотренных случаях на стадии коагуляции зависимость среднего радиуса от времени удается удовлетворительно аппроксимировать степенной функцией $R \propto \tau^m$. Расчет показателя степени m приводит к следующим значениям: $T = 0.65T_C - m \approx 0.11$, $T = 0.67T_C - m \approx 0.08$, $T = 0.70T_C - m \approx 0.01$. Данный этап сравнительно замедленного роста второй фазы в процессе коагуляции наблюдается экспериментально для сплава на основе системы Fe – 22 wt.%Cr [4], где значение показателя m составило $1/6 \approx 0.17$. При дальнейшем уменьшении температуры и приближении исходного состояния сплава к спинодали стадия коагуляции

может происходить заметно быстрее, что соответствует увеличению показателя m .

Для рассмотренного случая (достаточно больших степеней пересыщения) коагуляция оказывает существенное влияние на процесс перехода от диффузионной стадии к стадии коалесценции, наряду с неоднородностями распределения фаз, обусловленными исходными флуктуациями состава сплава. Если предположить, что условия зарождения и роста являются примерно одинаковыми по объему системы, то кластеры должны иметь примерно одинаковый размер. Это существенно затрудняет диффузионное взаимодействие между кластерами, поскольку концентрация примеси вблизи всех кластеров будет практически одинаковой, что должно приводить к отсутствию градиента концентрации состава сплава. Процесс коагуляции приводит к образованию весьма крупных кластеров благодаря слиянию нескольких более мелких. Вблизи крупных кластеров концентрация примеси будет иметь заметно меньшее значение (см. [11,12]), чем в матрице, что неизбежно приводит к возникновению диффузионных потоков между кластерами и делает возможным начало стадии коалесценции.

Роль и продолжительность стадии коагуляции по мере снижения степени пересыщения в целом должны снижаться ввиду уменьшения концентрации кластеров и, как следствие, снижения вероятности латерального взаимодействия между ними.

Характерные размеры и концентрации кластеров, для которых происходит смена механизма распада, существенно зависят от температуры и степени пересыщения. Например, для наиболее низкой из рассмотренных температур $T = 0.65T_C$ переход от диффузионной стадии к стадии коагуляции наблюдается, когда кластеры достигают размера $R \approx 4 - 5a$, для $T = 0.67T_C$ при $R \approx 6 - 7a$, для $T = 0.7T_C$ при $R \approx 12 - 15a$. С ростом температуры увеличиваются также и характерные размеры, для которых наступает стадия коалесценции.

На рис. 5 приведены функции распределения кластеров по размерам для температуры $T = 0.65T_C$ на различных стадиях распада. На рис. 5 представлены функции распределения кластеров по размерам, соответствующих различным стадиям распада твердого раствора: a — соответствует стадии зарождения, b — диффузионному росту, c — коагуляции, d — коалесценции. Уже на начальном этапе (рис. 5, a) функция распределения кластеров по размерам имеет максимум, при этом в значительной степени существуют зародыши, имеющие радиус, вдвое превышающий средний размер $\langle R \rangle$. Это обусловлено наличием процесса коагуляции зародышей ввиду их значительной плотности и неоднородности распределения. На стадиях диффузии и коагуляции (рис. 5, b и c) функция распределения кластеров по размерам имеет форму, близкую к симметричной относительно максимума. При этом максимальный наблюдаемый радиус кластера не превышает $1.8\langle R \rangle$. На стадии коалесценции функция распределения по размерам становится несимметричной, а максимальный размер не превышает $1.6\langle R \rangle$, что оказывается достаточно близким к значениям, соответствующим запирающей точке, предсказываемое теорией коалесценции: $3\langle R \rangle/2$ [21] и $1.677\langle R \rangle$ [22]. Полученное приближенное значение для запирающей точки ($\sim 1.6\langle R \rangle$) могло бы быть уточнено при рассмотрении фрагментов твердого раствора большего размера или на основе блочного моделирования.

6. Заключение

1. На основе уравнения Кана–Хилларда проведено моделирование распада твердых растворов для трехмерного фрагмента раствора, удовлетворяющего приближению регулярных растворов. На основе проведенного моделирования удалось выявить особенности протекания различных стадий распада твердого раствора: зарождения, обусловленного флуктуациями состава, диффузионного роста, коагуляции и коалесценции.

Из моделирования также следует, что возникновение частиц второй фазы обусловлено флуктуациями, возникновение которых существенно зависит от взаимодействия между компонентами твердого раствора и температуры. На этапе зарождения может реализоваться одновременное сочетание различных механизмов: зарождения (фактически протекающего по спинодальному механизму), диффузионного роста (для локальных областей, где концентрация кластеров, в силу флуктуаций, оказалось невысокой), коагуляции и диффузионного вза-

имодействия кластеров (в областях, где концентрация кластеров оказывается высокой).

Снижение температуры для сплавов, находящихся в области стабильных и метастабильных состояний, приводит к увеличению концентрации и уменьшению размера устойчивых выделений второй фазы, что обусловлено приближением сплава к области нестабильных состояний. При этом средние размеры кластеров, для которых происходит смена механизмов распада (от диффузионного механизма к коагуляции, от коагуляции к коалесценции), снижаются.

2. Выявление различных стадий распада может быть проведено при сравнении зависимостей среднего размера и концентрации кластеров от времени в процессе распада твердого раствора с известными асимптотическими зависимостями для диффузионного роста ($\langle R \rangle \propto t^{1/2}$, $n \cong \text{const}$) и стадии коалесценции ($\langle R \rangle \propto t^{1/3}$, $n \propto t^{-1}$). Наличие более медленной стадии $\langle R \rangle \propto t^m$ ($0 < m < 1/3$) на этапе перехода между диффузионной стадией и коалесценцией обусловлено процессом коагуляции.

Список литературы

- [1] H. Aaronson, M. Enomoto, J. Lee. *Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton. (2010). 667 p.
- [2] K. Kelton, A. Greer. *Nucleation in condensed matter*. Elsevier. (2010). 726 p.
- [3] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. *J. Nucl. Mater.* **384**, 96 (2009).
- [4] С.В. Рогожкин, О.А. Корчуганова, А.А. Алеев. *Перспективные материалы* **2**, 17 (2016).
- [5] A. Umantsev. *Field Theoretic Method in Phase Transformations*. Springer. N. Y. (2012). 343 p.
- [6] J. Cahn. *Acta Metal.* **9**, 795 (1961).
- [7] D. Lee, J.-Y. Huh, D. Jeong, J. Shin, A. Yun, J. Kim. *Comput. Mater. Sci.* **81**, 216 (2014).
- [8] J. Zhou, J. Odqvist, L. Höglund, M. Thuvander, T. Barkar, P. Hedström. *Scripta Mater.* **75**, 62 (2014).
- [9] K. Lichtner, S.H.L. Klapp. *Phys. Rev. E* **88**, 032 301 (2013).
- [10] G.I. Tóth, M. Zarifi, B. Kvamme. *Phys. Rev. E* **93**, 013 126 (2016).
- [11] П.Е. Львов, В.В. Светухин. *ФТТ* **57**, 1192 (2015).
- [12] П.Е. Львов, В.В. Светухин. *ФТТ* **58**, 1382 (2016).
- [13] С.В. Рогожкин, О.А. Корчуганова, А.А. Алеев. *Перспективные материалы* **12**, 34 (2015).
- [14] A. Chbihi, X. Sauvage, D. Blavette. *Acta Mater.* **60**, 4575 (2012).
- [15] A. Grenier, R. Lardé, E. Cadel, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet, N. Tiercelin. *J. Appl. Phys.* **102**, 033 912 (2007).
- [16] H. Cook. *Acta Metal.* **18**, 297 (1970).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука. М. Ч. 1 (1976). 584 с.
- [18] L.Q. Chen, J. Shen. *Comput. Phys. Commun.* **108**, 147 (1998).
- [19] M.K. Miller, R.G. Forbes. *Atom-Probe Tomography*. Springer, N. Y. (2014). 423 p.
- [20] B.S. Everitt, S. Landau, M. Leese, D. Stahl. *Cluster Analysis*. 5th Ed. Wiley (2011). 346 p.
- [21] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [22] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ЖЭТФ* **113**, 2193 (1998).