

01,07

Формирование и стабилизация дисперсных структур „ядро—оболочка“ в результате твердофазного смачивания

© И.К. Разумов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 18 июля 2024 г.

В окончательной редакции 18 июля 2024 г.

Принята к публикации 19 июля 2024 г.

Показано, что твердофазное смачивание при распаде сплавов определяется теми же самыми энергиями межатомных взаимодействий, которые ответственны за распад, и следовательно, должно учитываться при анализе превращений в многокомпонентных сплавах. Более того, моделирование методом кинетического Монте-Карло автоматически учитывает этот эффект, тогда как феноменологические модели диффузии часто пренебрегают им. Сформулированы условия полного и частичного твердофазного смачивания. Исследуются условия стабилизации дисперсных состояний сплава при наличии смачивания.

Ключевые слова: трехкомпонентный сплав, спинодальный распад, дисперсные состояния, моделирование методом Монте-Карло.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58767.197

1. Введение

Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде сплавов в условиях повышенной температуры с последующим быстрым охлаждением, вызывают стабильный интерес, обусловленный высокими эксплуатационными свойствами получаемых материалов [1–3]. При этом использование легирующих компонентов является перспективным способом управления структурным состоянием, возникающим при распаде сплава [4–7]. Так, в сплаве Al-Cu высокие прочностные свойства достигаются в результате формирования зон Гинье—Престона и деградируют при трансформации растущих выделений $\theta' \rightarrow \theta$ [8]. Стабилизация выделений фазы θ' достигается за счет добавок Mn или Zr, атомы которых сегрегируются на межфазных границах [9,10]. В сплаве α Fe-Cu спинодальный распад стартует в ОЦК-решетке с формированием метастабильных выделений α Cu [11–13], решетка которых перестраивается в ГЦК при достижении размера выделений ~ 10 nm, что сопровождается падением прочностных свойств. Замедление роста выделений α Cu может быть обеспечено добавками Ni и Al, концентрация которых повышается на межфазных границах [14]. В сплаве Al-Sc прочность возрастает за счет формирования выделений Al_3Sc и понижается по мере их роста. Легирование Zr приводит к реализации частиц промежуточного состава $Al_3Sc_xZr_{1-x}$, причем в процессе их формирования Zr образует неравновесную оболочку вокруг ядра обогащенного Sc, затормаживая рост выделений [15,16]. Таким образом, из экспериментов и атомистического моделирования известно, что дисперсные состояния, возникающие на промежуточной стадии распада сплава,

могут стабилизироваться за счет легирования в результате формирования структур „ядро—оболочка“. Однако при анализе кинетики распада и механизмов формирования структур „ядро—оболочка“ редко учитывают эффект твердофазного смачивания. Традиционно считается, что смачивание характерно скорее для превращений с участием жидкой фазы.

Обсуждались три основных механизма, обеспечивающих формирование таких структур. Первый механизм был предложен Вейсмюллером в рамках теории зернограницных сегрегаций [17,18]. Если энергия сегрегации примеси на границе зерна выше критического значения, возникает равновесный размер зерна, определяемый средней концентрацией примеси. Эти представления легко переносятся на случай сегрегаций примеси на межфазных границах с нарушенной когерентностью: если энергия сегрегации примеси на межфазной границе выше критического значения, возникает равновесный размер выделений, зависящий от средней концентрации примеси [19]. Явление было обнаружено экспериментально в сплаве Mg-Sn-Zn, где выделения Mg_2Sn стабилизируются по размеру за счет сегрегации атомов Zn на межфазной границе [20]. Сегрегации на межфазных границах наблюдались также в сплавах Al-Cu [21,22], Al-Zn-Mg [23,24], Al-Ni-Zr [25], хотя их стабилизирующая роль в распаде остается менее ясной в этих случаях.

Другой механизм стабилизации дисперсных состояний состоит в том, что первичные выделения могут стимулировать зарождение вторичных выделений, обогащенных малоподвижным компонентом, в виде сплошной либо прерывистой оболочки, благодаря чему первичные выделения изолируются от матрицы, и скорость их роста понижается [4]. Наконец, в третьем возможном сценарии

оболочка представляет собой неравновесный приграничный слой твердого раствора, обогащенный малоподвижным легирующим компонентом [26], формирующийся на промежуточной стадии распада и растворяющийся (с переходом к равновесным фазам) при длительной выдержке. Качественно подобные неравновесные оболочки реализуются, например, в сплаве Al-Sc-Zr [15,16]. В работе [26] обсуждалась возможность формирования неравновесных оболочек обогащенных никелем вокруг выделений Ag при распаде в сплаве Cu-Ag-Ni в некотором интервале температур.

В вышеупомянутых механизмах стабилизации дисперсных состояний предполагалось отсутствие взаимодействия между границами выделений (или концентрационных неоднородностей) разных сортов. В частности, в работе [4] поверхностная энергия выделений А определяется градиентом концентрации $(\nabla c_A)^2$ в функционале свободной энергии, и не зависит от того, находится ли выделение А в контакте с матрицей или с выделением В, образующим оболочку. Между тем, из литературы известен фазовый переход смачивания [27–30], который состоит в том, что капля В сохраняет округлую форму либо растекается по поверхности подложки А в зависимости от того, понижается ли суммарная энергия границ в результате смачивания. В модельных подходах такое взаимодействие границ выделений может быть учтено вкладом вида $(\nabla c_A \nabla c_B)$ в функционале свободной энергии. Ранее в работе [31] при численном решении уравнений Кана–Хилларда для трехкомпонентного сплава наблюдали большее или меньшее смачивание заранее введенных в сплав неподвижных частиц в зависимости от соотношения энергетических коэффициентов перед градиентными вкладами в функционале свободной энергии. В экспериментах фазовый переход смачивания наблюдался для жидкостей на поверхности подложек [32,33], при контакте твердой фазы с границами зерен [34–38] и при распаде твердых пленок [39,40]. Экспериментальные сведения о фазовом переходе смачивания на межфазных границах выделений при распаде сплава на данный момент, по-видимому, отсутствуют. В значительной степени это может быть связано с проблемой интерпретации экспериментальных фактов, поскольку кроме смачивания существуют другие факторы (сегрегации на межфазных границах, кинетические параметры), ответственные за формирование структур „ядро–оболочка“ [4,19,26].

В настоящей работе показано, что тенденция смачивания неразрывно связана с потенциалами межатомных взаимодействий, в общем случае не требует предположений о решеточных искажениях вблизи межфазной границы, и, следовательно, должна учитываться при анализе превращений в многокомпонентных сплавах. Полное или частичное смачивание, или его отсутствие, реализуются при различных соотношениях тех же самых энергетических параметров, которые определяют термодинамику распада. Полученные выводы иллюстрируются

моделированием распада методом Монте-Карло, которое автоматически учитывает вклады в энергию, ответственные за смачивание. Исследуются условия стабилизации дисперсных состояний, возникающих в процессе распада при полном или частичном смачивании.

2. Условия твердофазного смачивания

Функционал Гинзбурга–Ландау (Г–Л) свободной энергии смешения бинарного сплава имеет вид [41,42]:

$$F = \int (f(c_A) + \sigma R^2 (\nabla c_A)^2) dV, \quad (1)$$

где концентрации компонентов связаны условием $c_A + c_B = 1$; $f(c_A, c_B)$ — плотность свободной энергии смешения однородного сплава; R — малый параметр порядка радиуса межатомного взаимодействия, σ — энергетический коэффициент, определяющий поверхностную энергию. Градиентный вклад в (1) описывает взаимодействие концентрационных неоднородностей компонента А. Выбор $\sigma > 0$ означает энергетическую выгоду от огубления со временем микроструктуры, возникающей при распаде из однородного исходного состояния, т. е. наличие коалесценции выделений. Противоположная ситуация $\sigma < 0$ возможна, например, в микроэмульсиях [43], коллоидных суспензиях и дипольных жидких смесях с кулоновским взаимодействием [44]; в этом случае формируются равновесные капельные либо ламельные структуры [45,46], для корректного описания которых необходимы дополнительные вклады в формуле (1).

В случае трехкомпонентного АВМ-сплава формальное обобщение (1) имеет вид [47]:

$$F = \int (f(\{c_A\}) + R^2 \sum_{\alpha,\beta} \kappa_{\alpha,\beta} (\nabla c_\alpha \nabla c_\beta)) dV, \quad (2)$$

где $\alpha\beta = \{A, B, M\}$. Используя условие $c_A + c_B + c_M = 1$, перепишем (2), исключая переменную c_M :

$$F = \int (f(\{c_A, c_B\}) + R^2 \times [\sigma_A (\nabla c_A)^2 + \sigma_B (\nabla c_B)^2 + \sigma_{AB} (\nabla c_A \nabla c_B)]) dV, \quad (3)$$

где $\sigma_A = \kappa_{AA} + \kappa_{MM} - 2\kappa_{AM}$, $\sigma_B = \kappa_{BB} + \kappa_{MM} - 2\kappa_{BM}$, $\sigma_{AB} = 2(\kappa_{MM} + \kappa_{AB} - \kappa_{AM} - \kappa_{BM})$. Коэффициенты $\kappa_{A(B)}$ определяют энергию межфазных границ выделений А(В) в матрице М, а коэффициент σ_{AB} — изменение поверхностной энергии при контакте выделений А и В.

При анализе распада сплавов разумным требованием является $\sigma_{A(B)} > 0$, что означает отсутствие энергетической выгоды формирования градиентов концентраций компонентов А или В (то есть дисперсных состояний) в отсутствие стимула к распаду сплава, определяемого видом плотности свободной энергии $f(c_A, c_B)$. Исключение составляет случай, когда имеет место сегрегация примеси на межфазной границе (обычно

в результате нарушения когерентности решетки) [19,20], тогда $\sigma_A = \sigma_A^0 - \xi c_B$, так что при ξ выше критического значения коэффициент σ_A становится отрицательным, и в сплаве могут возникать равновесные дисперсные состояния.

В то же время, коэффициент σ_{AB} может быть как больше, так и меньше нуля, что не требует каких-либо специальных предположений. Выбор $\sigma_{AB} > 0$ означает наличие частичного смачивания между компонентами А и В; если σ_{AB} выше критического значения, может реализоваться фазовый переход полного смачивания, когда одно из выделений растекается по поверхности другого [27,28].

Плотность свободной энергии смещения в формуле (2) содержит вклады энтальпии и энтропии

$$f(c_A, c_B) = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}, \quad (4)$$

которые могут быть определены в рамках модели регулярного твердого раствора [4,48]:

$$H_{\text{mix}} = -\nu_{AB}c_Ac_B - \nu_{AM}c_Ac_M - \nu_{BM}c_Bc_M, \quad (5)$$

$$S_{\text{mix}} = -k \sum_{\alpha} c_{\alpha} \ln c_{\alpha} \quad (6)$$

где $\nu_{\alpha\beta}$ — энергия взаимодействия атомов сортов α и β . Используя условие $c_A + c_B + c_M = 1$, можно преобразовать (5) к виду

$$H_{\text{mix}} = -\nu_{AM}c_A - \nu_{BM}c_B + \nu_{AM}c_A^2 + \nu_{BM}c_B^2 + \nu c_Ac_B, \quad (7)$$

где $\nu = \nu_{AM} + \nu_{BM} - \nu_{AB}$. Поскольку выражения для потоков атомов определяются градиентами химических потенциалов $\nabla(\delta F/\delta c_{\alpha})$ [48], в отсутствие концентрационной зависимости величин $\nu_{\alpha\beta}$, первые два слагаемые в (7) не дают вклада в потоки и могут быть опущены.

В рамках феноменологического подхода (1)–(7) коэффициенты $\nu_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{A(B)}$, σ_{AB} являются независимыми. Однако на самом деле в отсутствие искажений решетки величины $\sigma_{A(B)}$, σ_{AB} могут быть выражены через энергии межатомных взаимодействий $\nu_{\alpha\beta}$. Для этого по аналогии с работой [26] представим энергию сплава в узле \mathbf{r} в виде

$$E(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{r})c_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

причем энергия атома сорта α определяется суммированием энергий парного взаимодействия $\phi^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ по узлам k всей решетки:

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} \sum_k \phi^{\alpha\beta}(\xi_k) c_{\beta}(\mathbf{r} + \xi_k). \quad (9)$$

Проводя в (9) разложение в ряд по ξ_k , получим:

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}(c_{\beta}(\mathbf{r}) + R^2 \Delta c_{\beta}(\mathbf{r})), \quad \Phi_{\alpha\beta} = \sum_k \phi^{\alpha\beta}(\xi_k). \quad (10)$$

где малый параметр R характеризует эффективный радиус межатомного взаимодействия, для простоты считаем его независимым от сорта атомов. Первое слагаемое в (10) позволяет определить энтальпию смещения

$$H_{\text{mix}} = \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha\beta} c_{\alpha}(\mathbf{r}) c_{\beta}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha} c_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (11)$$

что приводит к формуле (5), причем энергии взаимодействия выражаются через значения парных потенциалов

$$\nu_{\alpha\beta} = \Phi_{\alpha\alpha} + \Phi_{\beta\beta} - 2\Phi_{\alpha\beta}, \quad (12)$$

Выбор $\nu_{\alpha\beta} < 0$ означает наличие термодинамического стимула к распаду между компонентами α , β . Второе слагаемое в (10), после подстановки в (8) и интегрирования по объему, определяет градиентный вклад в энергию концентрационных неоднородностей в функционале Г–Л:

$$F_s = R^2 \int (\sum_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha\beta} c_{\alpha}(\mathbf{r}) \Delta c_{\beta}(\mathbf{r})) dV. \quad (13)$$

Как было показано в [42] с использованием теоремы Гаусса, для вкладов в функционале свободной энергии справедливо соотношение

$$\int \eta(c) \Delta c dV = - \int (\nabla \eta(c)) (\nabla c) dV, \quad (14)$$

где $\eta(c)$ — произвольная функция концентрации компонента. В таком случае (13) преобразуется к виду

$$F_s = -R^2 \int [\nu_{AM}(\nabla c_A)^2 + \nu_{BM}(\nabla c_B)^2 + \nu(\nabla c_A \nabla c_B)] dV, \quad (15)$$

Сравнивая (15) и (3), находим

$$\begin{aligned} \sigma_A &= -\nu_{AM}, \quad \sigma_B = -\nu_{BM}, \quad \sigma_{AB} = -\nu, \\ \nu &= \nu_{AM} + \nu_{BM} - \nu_{AB}. \end{aligned} \quad (16)$$

В отсутствие тенденции распада ($\nu_{\alpha\beta} > 0$) формула (15) предсказывает нефизичный результат — нарастание градиентов концентраций. По-видимому, это связано с тем, что возникающая в сплаве при $\nu_{\alpha\beta} > 0$ тенденция упорядочения за счет перераспределения атомов α , β между подрешетками входит в противоречие с предпологаемым в (9) монотонным изменением концентраций при удалении от узла \mathbf{r} . Таким образом, из (15), (16) следует, что данный подход правомерен только в том случае, когда существует тенденция распада по всем парам компонентов, т.е. $\nu_{\alpha\beta} < 0$. Отсюда возникает формальное ограничение для энергии смачивания, $\sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$.

Фазовый переход смачивания состоит в том, что выделение В растекается по поверхности выделения А, если для энергий границ раздела выполняется соотношение $S_{BM} + S_{AB} < S_{AM}$ [28,35], означающее, что суммарная энергия двух границ раздела В–М и А–В ниже, чем энергия одной границы раздела А–М. Связь между энергией границы выделения и коэффициентом σ перед градиентным вкладом в функционале Г–Л была установлена в [42]. Если компоненты выделяются в чистом виде, а ширина границ стремится к нулю, возможна грубая оценка $S_{AM} \propto \sigma_A$, $S_{BM} \sim \sigma_B$, $S_{AB} \sim \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}$. Отсюда условие полного смачивания принимает вид $\sigma_{AB} > 2\sigma_B$, или через энергии межатомных взаимодействий

$$\nu_{AB} > \nu_{AM} - \nu_{BM} \quad (17)$$

или

$$v < 2\nu_{\text{ВМ}}. \quad (18)$$

Поскольку в данной модели $\nu_{\alpha\beta} < 0$, формула (17) означает, что в качестве смачиваемой подложки может выступать только компонент с большим энергетическим стимулом к распаду в матрице. При этом стимул к взаимному распаду компонентов А, В (образующих структуру „ядро–оболочка“) должен быть ниже критического значения.

Формула (16) выражает коэффициенты $\sigma_{\text{A(B)}}$, σ_{AB} через энергии взаимодействий $\nu_{\alpha\beta}$ в случае идеальной решетки. Однако на самом деле для межфазных границ является характерным частичное нарушение когерентности решетки, дающее вклад как в поверхностные энергии выделений А, В в матрице, так и в энергию их смачивания. Поэтому в общем случае возможна замена

$$\tilde{\sigma}_{\text{A(B)}} = \sigma_{\text{A(B)}} + \sigma_{\text{A(B)}}^*, \quad \tilde{\sigma}_{\text{AB}} = \sigma_{\text{AB}} + \sigma_{\text{AB}}^*, \quad (19)$$

где $\sigma_{\text{A(B)}}^*$, σ_{AB}^* — поправки к коэффициентам $\sigma_{\text{A(B)}}$, σ_{AB} , обусловленные спецификой структуры межфазных границ в реальном сплаве. Замеченное выше ограничение $\sigma_{\text{AB}} < \sigma_{\text{A}} + \sigma_{\text{B}}$, вообще говоря, не обязано выполняться для $\tilde{\sigma}_{\text{A(B)}}$, $\tilde{\sigma}_{\text{AB}}$.

Ранее в статье [4] рассматривались механизмы формирования и стабилизации дисперсных состояний в трехкомпонентном сплаве, в том числе структуры типа „ядро–оболочка“ в предположении $\tilde{\sigma}_{\text{AB}} = 0$, т.е. в отсутствие смачивания. Оказалось, что даже в этом случае существуют условия, когда вокруг выделений одного сорта возникает оболочка в виде фазы другого сорта, существенно замедляющая дальнейший рост выделений. В работе [31] исследовалось смачивание заранее введенных в сплав неподвижных частиц. При этом коэффициенты $\nu_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{\text{A(B)}}$, σ_{AB} в рамках феноменологического подхода рассматривались как независимые. В настоящей статье будем исследовать структуры, возникающие в процессе распада сплава из однородного состояния при различном соотношении энергетических коэффициентов $\sigma_{\text{A(B)}}$, σ_{AB} определенных формулами (16).

Континуальные уравнения Кана–Хилларда [41,49] с функционалом Г–Л (3) предполагают плавное изменение концентраций на межфазных границах и не вполне подходят для описания тонких слоев вещества при фазовом переходе смачивания. Более того, в рамках феноменологического подхода при анализе многокомпонентного сплава трудно корректно определить кинетические коэффициенты в выражениях для потоков атомов, тогда как уравнения, полученные в рамках микроскопической теории, оказываются довольно громоздкими [26]. Поэтому в настоящей работе для численного анализа используется другой подход [19], в котором вместо решения континуальных уравнений диффузии проводится моделирование распада методом кинетического Монте-Карло [50].

3. Алгоритм моделирования методом кинетического Монте-Карло

Рассмотрим 2D-модель АВМ-сплава с простой квадратной решеткой. Пусть $n_{\alpha}^{(i)} = 1$, если в узле i находится атом сорта α , и $n_{\alpha}^{(i)} = 0$ в противоположном случае; $\sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(i)} = 1$. Гамильтониан взаимодействия в узле i , определенный числами заполнения $n_{\alpha}^{(i)}$ на дискретной решетке, автоматически учитывает поверхностные вклады в энергию $\sigma_{\text{A(B)}}$, σ_{AB} и имеет вид, соответствующий энтальпии смешения (5):

$$H_{\text{int}}^{(i)} = \sum_{i' \neq i} \left[-\nu_{\text{AB}}^{(i;i')} n_{\text{A}}^{(i)} n_{\text{B}}^{(i')} - \nu_{\text{AM}}^{(i;i')} n_{\text{A}}^{(i)} n_{\text{M}}^{(i')} - \nu_{\text{BM}}^{(i;i')} n_{\text{B}}^{(i)} n_{\text{M}}^{(i')} \right], \quad (20)$$

где $\nu_{\alpha\beta}^{(i;i')}$ — энергия взаимодействия атомов сортов α и β на расстоянии, определяемом узлами i , i' . Примем, что радиус взаимодействия атомов составляет 3 координационные сферы (КС), т.е. каждый атом взаимодействует с 12 соседями; $\nu_{\alpha\beta}^{(k)}$ — энергия взаимодействия атомов α и β на k -й сфере.

Алгоритм кинетического Монте-Карло для трехкомпонентного сплава состоит в следующем [51]. Случайным образом выбирается пара соседних атомов различных сортов. Вычисляются энергии исходной конфигурации и после перестановки этих атомов местами, E_1 и E_2 . Вероятность обмена местами выбранных атомов зависит как от их типа, так и от значений энергий E_1 и E_2 . Принимается, что обмен атома с большей диффузионной подвижностью и атома матрицы реализуется с вероятностью Метрополиса: новая конфигурация принимается безусловно, если $E_2 < E_1$; в противном случае она принимается с вероятностью $P = \exp[(E_1 - E_2)/(k_{\text{B}}T)]$. Обмен атома с меньшей диффузионной подвижностью и другого атома (матричного или примесного) реализуется с вероятностью Метрополиса, умноженной на отношение амплитудных частот обмена малоподвижного и высокоподвижного компонентов. После этого алгоритм повторяется. Энтропийный вклад (6) в свободной энергии автоматически учитываются этой процедурой. Для простоты и определенности полагаем, что амплитудные частоты обмена $\omega_{\alpha\beta}$ не зависят от концентраций, в частности, они одинаковы в матрице и в объеме выделений того или иного сорта.

Для удобства анализа кинетики распада введем функцию $\rho_{\alpha}(\tau)$:

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha}(\tau) &= \frac{S_{\alpha}^{(\text{dec})}(\tau)}{S_{\alpha}^{(\text{disp})}(\tau)}, \\ S_{\alpha}^{(\text{dec})}(\tau) &= \frac{1}{K} \sum_i h(c_{\alpha}^{(i)}(\tau) - 0.5), \\ S_{\alpha}^{(\text{disp})}(\tau) &= \frac{a^2}{K} \sum_i (\nabla c_{\alpha}^{(i)}(\tau))^2, \end{aligned} \quad (22)$$

где функция $S_{\alpha}^{(\text{dec})}(\tau)$ описывает эволюцию степени распада (доля атомов сорта α , находящихся в выделениях),

$S_{\alpha}^{(\text{disp})}(\tau)$ описывает степень дисперсности выделений (пропорциональна суммарной площади их поверхности), $h(x)$ — функция Хэвисайда, K — число узлов решетки, локальная концентрация атомов сорта α определена формулой

$$c_{\alpha}^{(i)} = \sum_{i' \in 3CS} \frac{n_{\alpha}^{(i')}}{13}.$$

Из данных определений видно, что функция $\rho_{\alpha}(\tau)$ пропорциональна среднему размеру выделения сорта α , отнесенному к ширине межфазной границы.

Безразмерное время τ оценим как взвешенное среднее по перестановкам различных типов

$$\tau = \frac{\tau_{AB}N_{AB} + \tau_{AM}N_{AM} + \tau_{BM}N_{BM}}{N_{AB} + N_{AM} + N_{BM}}, \quad (23)$$

где $N_{\alpha\beta}$ — количество реализованных перестановок атомов сортов α и β , $\tau_{\alpha\beta}$ — оценка времени по соответствующим перестановкам

$$\tau_{\alpha\beta} = \left(\sum_{k=1}^{N_{\alpha\beta}} t_{\alpha\beta}^{(k)} \right) / (c_{\alpha}^0 c_{\beta}^0 K^2), \quad (24)$$

где $c_{\alpha(\beta)}^0$ — средние по образцу концентрации атомов сортов α и β , $t_{\alpha\beta}^{(k)}$ — время, соответствующее перестановке одной пары атомов на k -й итерации:

$$t_{\alpha\beta}^{(k)} = \left[\frac{\omega_{\alpha\beta}}{\max\{\omega_{\alpha\beta}\}} P_{\alpha\beta}^{(k)} \right]^{-1}, \quad (25)$$

где $P_{\alpha\beta}$ — вероятность Метрополиса, $\omega_{\alpha\beta}$ — амплитудные частоты обмена.

4. Результаты моделирования

Рассмотрим сплав, в котором имеются стимулы к распаду по компонентам А и В в матрице, причем для определенности стимул к распаду для компонента А выше, т.е. $\nu_{AM} < \nu_{BM} < 0$. На рис. 1 представлены типичные картины, возникающие в результате распада такого сплава при старте из однородного исходного состояния, с различным выбором энергии ν , которая определяет энергию смачивания σ_{AB} (см. формулу (16)). Подвижности атомов разных сортов были выбраны одинаковыми. Атомы сорта А здесь и далее отображаются черным, атомы В — белым, атомы матрицы М — серым цветом. Расчеты проведены на квадратной области размером 200×200 , с периодическими граничными условиями.

Можно видеть, что структура „ядро–оболочка“ реализуется в диапазоне промежуточных значений ν , который удовлетворяет условию (18), причем „ядро“ формируется из компонента А, имеющего больший энергетический стимул к распаду (рис. 1, б). Выделения компонента А неограниченно растут со временем, поэтому при длительной выдержке возникает избыток компонента В вблизи межфазной границы, благодаря чему ширина

оболочки может существенно варьироваться вдоль границы.

При выборе $\nu < \nu_{AM} + \nu_{BM}$ в силу определения (16) оказывается положительной энергия ν_{AB} , что допустимо при Монте-Карло-моделировании и приводит к формированию выделений смешанного состава А-В (рис. 1, а). При выборе $\nu > 2\nu_{BM}$ нарушается условие полного смачивания (18). В этом случае возникающая структура зависит от знака величины ν . Если сохраняется условие $\nu < 0$, реализуется частичное смачивание: на начальных стадиях формируются цепочки, а затем кластеры чередующихся выделений сортов А и В (рис. 1, с). Если же $\nu > 0$, энергетически невыгодно даже частичное смачивание, поэтому наблюдаются изолированные друг от друга (разделенные прослойкой матричной фазы) выделения сортов А и В в матрице (рис. 1, д).

Рассмотрим далее кинетику формирования структуры „ядро–оболочка“ (соответствующую рис. 1, б) при различном соотношении диффузионных подвижностей компонентов. На рис. 2, а приведены графики эволюции функции $\rho_A(\tau)$, характеризующей средний размер выделений (см. формулы (22)–(25)) при различных значениях $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}}$ (кривые 1–4), а также, для сравнения, в отсутствие компонента В (пунктирная кривая 5). Можно видеть, что при высокой подвижности компонента В его добавление в сплав ускоряет зарождение и рост выделений А (кривая 1). Понижение подвижности компонента В, вплоть до некоторого оптимального значения, приводит к замедлению роста выделений А (кривые 2, 3), потому что оболочка, обогащенная малоподвижным компонентом В, изолирует выделения А от матрицы. Таким образом, рост выделений компонента А почти останавливается при оптимальном значении $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}}$ (кривая 3). Дальнейшее понижение подвижности компонента В сопровождается ускорением роста выделений А, до значений, близких наблюдаемым в отсутствие компонента В (кривая 4). Это происходит по той причине, что малоподвижный компонент В захватывается в объем выделений А в процессе их роста.

Интересно отметить, что в отсутствие торможения эволюция размера выделений А подчиняется обычному закону $\sim \sqrt{Dt}$ (D — коэффициент диффузии компонента А), то есть скорость роста снижается со временем. Поэтому возможна ситуация, когда в некоторый момент времени скорость роста выделений А становится недостаточной для захвата компонента В в объем выделений, что приводит к формированию вокруг них оболочки, обогащенной компонентом В, и, следовательно, к резкому снижению скорости их роста. Именно такая ситуация реализуется для кривой 3, где на участке $\tau < 0.1$ компонент В захватывается в объем растущих выделений А, а при $\tau > 0.1$ вокруг выделений формируется оболочка, затормаживающая их рост. Таким образом, варьируя отношение $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}}$, можно изменять характерный размер выделений, при достижении которого формируется оболочка, стабилизирующая достигнутое состояние.

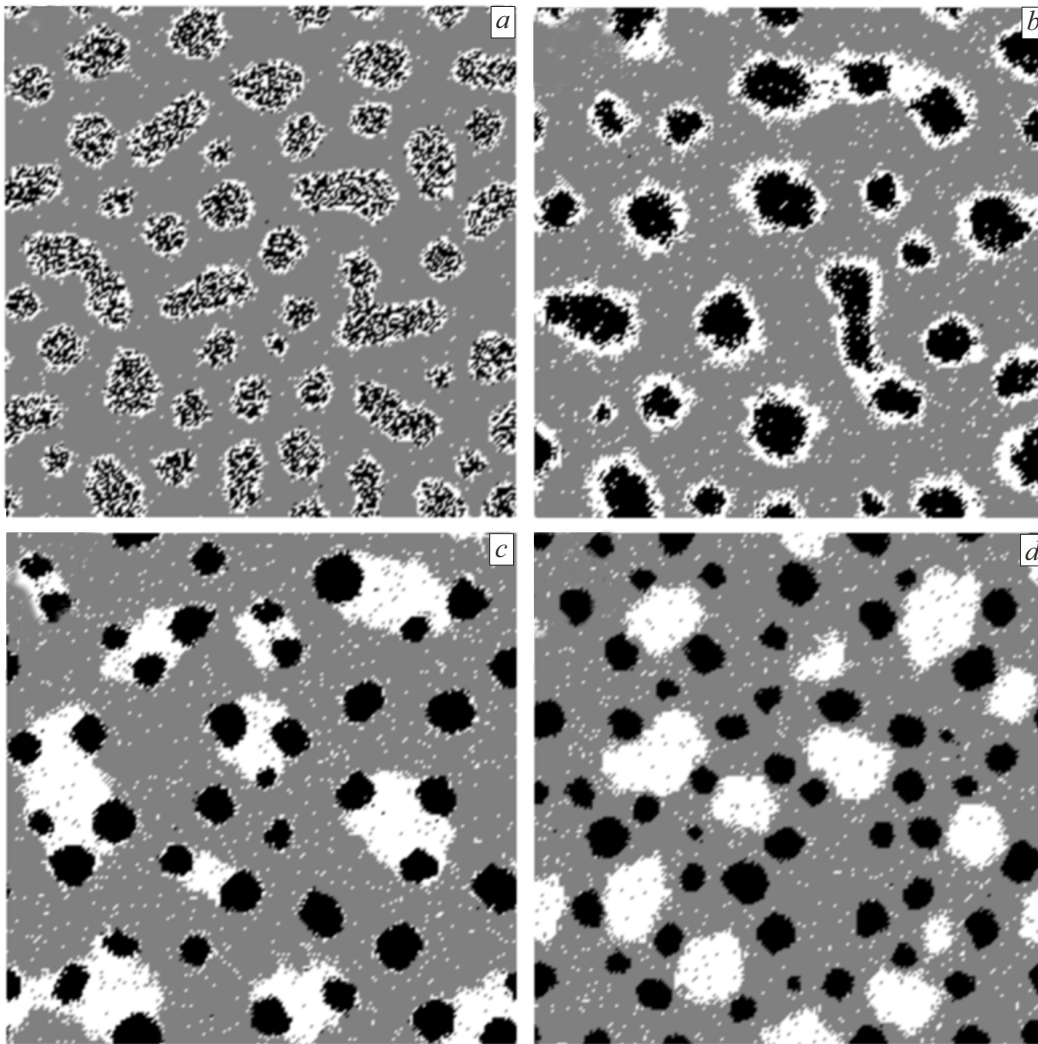


Рис. 1. Характерные картины распада трехкомпонентного сплава к моменту времени, соответствующему 3000 скачков в среднем на один атом сорта А, $c_A^0 = c_B^0 = 0.2$, $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}} = \frac{\omega_{BM}}{\omega_{AM}} = 1$; $\frac{v_{AM}^{(1,2,3)}}{kT} = -0.4$, $\frac{v_{BM}^{(1,2,3)}}{kT} = -0.16$; $\sigma_{A(B)}^* = \sigma_{AB}^* = 0$; $\frac{v^{(1,2,3)}}{kT} = a)$ -0.6 , $b)$ -0.4 , $c)$ -0.24 , $d)$ 0.08 .

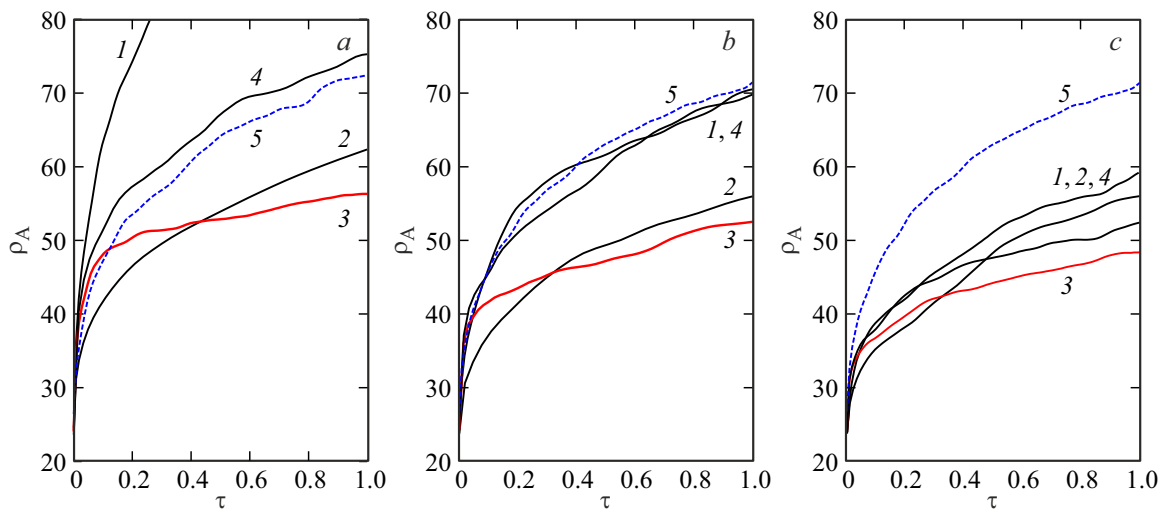


Рис. 2. Эволюция функции $\rho_A(\tau)$, характеризующей средний размер выделений, при $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}} = \frac{\omega_{BM}}{\omega_{AM}} = 1$ (кривая 1), 10^{-2} (кривая 2), 10^{-4} (кривая 3), 10^{-5} (кривая 4), в отсутствие компонента В (пунктирная кривая 5). Значения остальных параметров соответствуют $a)$ рис. 1, $b)$ (полное смачивание), $b)$ рис. 1, $c)$ (частичное смачивание), $c)$ рис. 1, $d)$ (отсутствие смачивания).

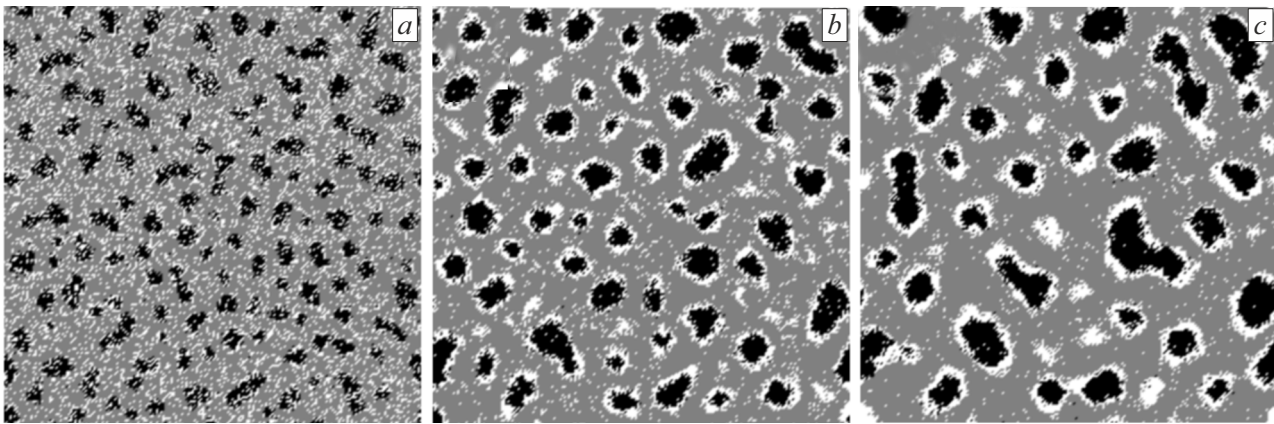


Рис. 3. Кинетика начальных стадий распада трехкомпонентного сплава в условиях полного смачивания при $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}} = \frac{\omega_{BM}}{\omega_{AM}} = 10^{-4}$; остальные параметры соответствуют рис. 1, b . $\tau = a) 0.04, b) 1, c) 4$.

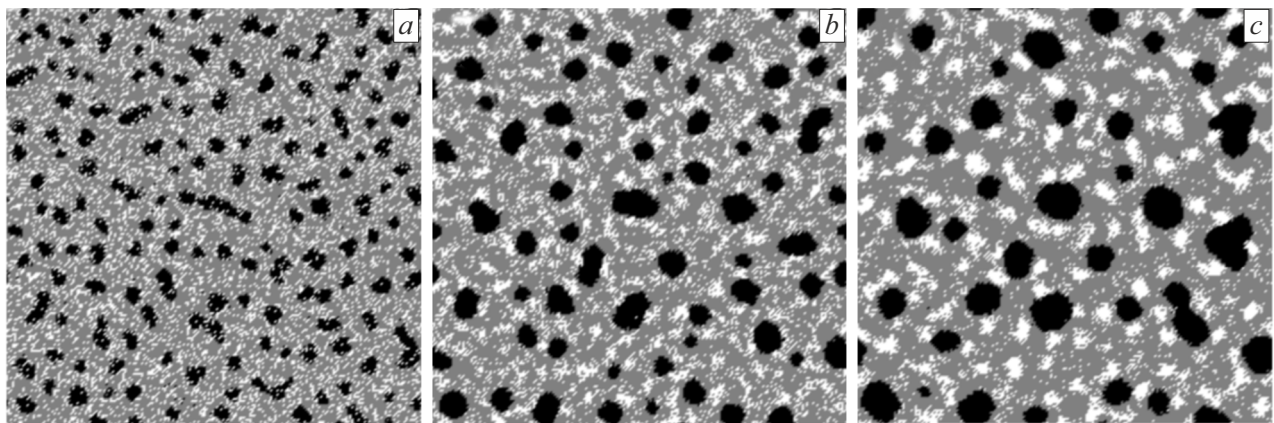


Рис. 4. Кинетика начальных стадий распада трехкомпонентного сплава в отсутствие смачивания при $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}} = \frac{\omega_{BM}}{\omega_{AM}} = 10^{-4}$; остальные параметры соответствуют рис. 1, d . $\tau = a) 0.04, b) 1, c) 4$.

На рис. 2, b представлен аналогичный расчет, соответствующий ситуации частичного смачивания (рис. 1, c); можно видеть, что качественные особенности поведения функции $\rho_A(\tau)$ сохраняются. Наконец, на рис. 2, c представлен расчет $\rho_A(\tau)$, соответствующий ситуации отсутствия смачивания (см. рис. 1, d). Можно видеть, что затормаживание распада по компоненту А при добавлении малоподвижного компонента В снова реализуется. В последнем случае при низких значениях $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}}$ основной причиной затормаживания выступает взаимодействие растущих выделений с примесными атомами, а при больших $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}}$ — замедление коалесценции в системе чередующихся выделений сортов А и В. Сценарии стабилизации выделений, не требующие смачивания, рассматривались ранее [4]. Можно констатировать, что затормаживание распада обеспечивается во всех случаях оптимальным соотношением подвижностей компонентов, тогда как тенденция смачивания, строго говоря, не является необходимым условием стабилизации дисперсного состояния.

На рис. 3 и 4 приведены характерные картины начальных стадий распада в условиях полного смачивания (рис. 3) и в отсутствие смачивания (рис. 4) при $\frac{\omega_{AB}}{\omega_{AM}} = \frac{\omega_{BM}}{\omega_{AM}} = 10^{-4}$. В обоих случаях распад стартует с захвата атомов сорта В в объем выделений А. На более развитой стадии эти атомы вытесняются в приграничную область. При полном смачивании эта оболочка является непрерывной, тогда как в отсутствие смачивания она оказывается прерывистой и имеет тенденцию к дальнейшему разрушению в процессе выдержки. Таким образом, картины начальных стадий распада при наличии и в отсутствие смачивания при выбранных параметрах оказываются в некоторой степени подобны, что и приводит к затормаживанию распада в обоих случаях.

Наконец, рассмотрим случай, когда дополнительный вклад в энергию смачивания провоцируется решеточными искажениями вблизи межфазной границы (см. формулу (19)). Хотя Монте-Карло-моделирование проводится на идеальной решетке, дополнительный вклад в энергию смачивания вблизи межфазной границы может быть

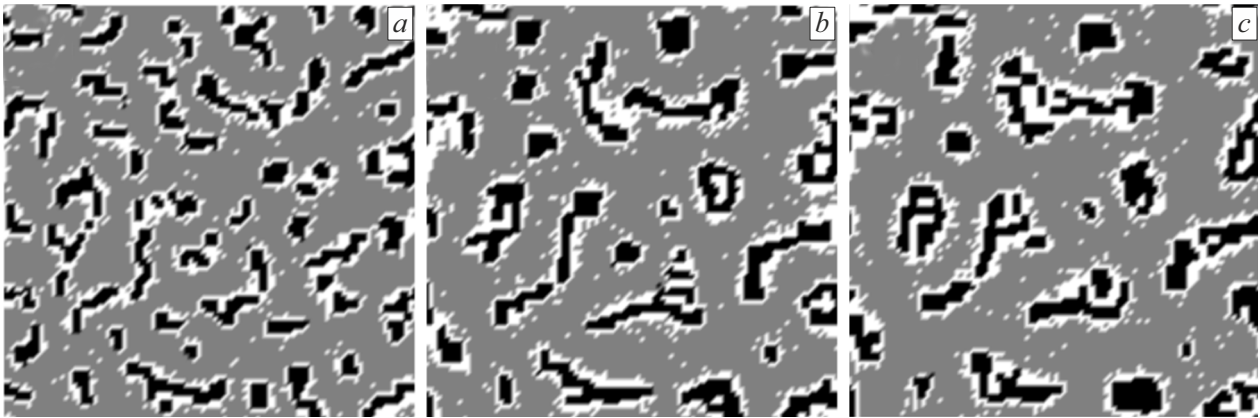


Рис. 5. Кинетика распада трехкомпонентного сплава в условиях смачивания при $\delta_v/(k_B T) = 2$, остальные параметры соответствуют рис. 1, b . $\tau = a) 0.2, b) 2, c) 4$.

учтен заменой $v \rightarrow v - \delta_v a^2 (\nabla c_A^2)$, причем градиент концентрации в узле i выражается через числа заполнения, $\nabla_x c_A^{(i)} = \frac{n_A(x^{(i)+a}) - n_A(x^{(i)} - a)}{2a}$. На рис. 5 представлена кинетика распада в ситуации, аналогичной рис. 1, b (полное смачивание), с выбором δ_v выше некоторого критического значения, при котором поверхностная энергия выделений А становится отрицательной. Для лучшей различимости мелких деталей размер расчетной области был уменьшен до 100×100 . Можно видеть, что морфология выделений существенно отличается от рис. 1, b : на начальной стадии формируются выделения компонента А в виде тонких ламелей, окруженные оболочкой компонента В. При дальнейшей эволюции вместо огрубления выделений А реализуется их ветвление, затем зарождение колоний из чередующихся ламелей А и В. Эта ситуация может быть названа фазовым переходом двойного смачивания, поскольку не только компонент В растекается по поверхности А, но и компонент А растекается по поверхности В. Дополнительные расчеты показывают, что ширина ламелей из компонента А в этом случае возрастает при понижении средней концентрации компонента В в сплаве.

5. Заключение

Определены условия полного и частичного смачивания выделений при распаде трехкомпонентного сплава. Показано, что в отсутствие решеточных искажений энергия смачивания выражается через значения парных потенциалов в узлах решетки. Метод кинетического Монте-Карло-моделирования автоматически учитывает этот вклад в энергию и позволяет исследовать распад сплава с учетом смачивания, тогда как феноменологические модели, использующие континуальные уравнения диффузии, часто его не учитывают либо рассматривают соответствующие энергетические коэффициенты как независимые параметры.

Исследована кинетика роста выделений компонента А в условиях полного и частичного смачивания компонентом В при различном соотношении диффузионных подвижностей компонентов. Показано, что оболочка, обогащенная малоподвижным компонентом В, возникающая в условиях полного смачивания, может существенно затормаживать рост выделений А, изолируя их от матрицы. При этом минимальный размер выделений А достигается при оптимальном значении подвижности компонента В.

Предсказан фазовый переход двойного смачивания, который реализуется, если решеточные искажения вблизи межфазных границ провоцируют дополнительный вклад в энергию смачивания, выше некоторого критического значения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Структура“ № АААА-А18-118020190116-6.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Deschamps, C.R. Hutchinson. *Acta Materialia* **220**, 117338 (2021).
- [2] Z. Xiong, I. Timokhina, E. Pereloma. *Prog. Mater. Sci.* **118**, 100764 (2021).
- [3] S.C. Wang, M.J. Starink. *Int. Mater. Rev.* **50**, 4, 193 (2005).
- [4] И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев. *ФТТ* **61**, 12, 2462 (2019). [I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev. *Phys. Solid State* **61**, 12, 2493 (2019)].
- [5] И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев. *ФММ*. В печати (2024).
- [6] M.D. Mulholland, D.N. Seidman. *Acta Materialia* **59**, 5, 1881 (2011).
- [7] P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon, C. Levaillant. *Acta Materialia* **55**, 14, 4877 (2007).

- [8] Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 41, 27249 (2015).
- [9] A. Shyam, S. Roy, D. Shin, J.D. Poplawsky, L.F. Allard, Y. Yamamoto, J.R. Morris, B. Mazumder, J.C. Idrobo, A. Rodriguez, T.R. Watkins, J.A. Haynes. *Mater. Sci. Eng. A* **765**, 138279 (2019).
- [10] M.V. Petrik, Yu.N. Gornostyrev, P.A. Korzhavyi. *Scripta Materialia* **202**, 114006 (2021).
- [11] M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H. de Monestrol, P. Pareige, G. Covarel. *Phil. Mag.* **85**, 20, 2197 (2005).
- [12] M.E. Fine, J.Z. Liu, M.D. Asta. *Mater. Sci. Eng. A* **463**, 1–2, 271 (2007).
- [13] И.К. Разумов, И.Г. Шмаков. *ФТТ* **61**, 6, 1031 (2019). [I.K. Razumov, I.G. Shmakov. *Phys. Solid State* **61**, 6, 952 (2019)].
- [14] И.Н. Карькин, Л.Е. Карькина, Ю.Н. Горностырев, П.А. Коржавый. *ФТТ* **61**, 4, 724 (2019). [I.N. Kar'kin, L.E. Kar'k-na, Yu.N. Gornostyrev, A.P. Korzhavyi. *Phys. Solid State* **61**, 4, 601 (2019)].
- [15] E. Clouet, L. Lae, T. Epicier, W. Lefebvre, M. Nastar, A. Deschamps. *Nature Mater.* **5**, 6, 482 (2006).
- [16] A.Yu. StroeV, O.I. Gorbatov, Yu.N. Gornostyrev, P.A. Korzhavyi. *Comp. Mater. Sci.* **218**, 111912 (2023).
- [17] J. Weissmüller. *Nanostruct. Mater.* **3**, 1–6, 261 (1993).
- [18] J.R. Trelewicz, C.A. Schuh. *Phys. Rev. B* **79**, 9, 094112 (2009).
- [19] И.К. Разумов. *ФТТ* **56**, 4, 749 (2014). [I.K. Razumov. *Phys. Solid State* **56**, 4, 780 (2014)].
- [20] C. Liu, H. Chen, J.-F. Nie. *Scripta Materialia* **123**, 5 (2016).
- [21] L. Jiang, B. Rouxel, T. Langan, T. Dorin. *Acta Materialia* **206**, 116634 (2021).
- [22] M.F. Chisholm, D. Shin, G. Duscher, M.P. Oxley, L.F. Allard, J.D. Poplawsky, A. Shyam. *Acta Materialia* **212**, 116891 (2021).
- [23] B. Cheng, X. Zhao, Y. Zhang, H. Chen, I. Polmear, J.-F. Nie. *Scripta Materialia* **185**, 51 (2020).
- [24] A.M. Cassell, J.D. Robson, X. Zhou, T. Hashimoto, M. Besel. *Mater. Charact.* **163**, 110232 (2020).
- [25] P. Pandey, S.K. Makineni, B. Gault, K. Chattopadhyay. *Acta Materialia* **170**, 205 (2019).
- [26] И.К. Разумов. *ЖФХ* **97**, 3, 426 (2023). [I.K. Razumov. *Russ. J. Phys. Chem. A* **97**, 3, 514 (2023)].
- [27] J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.* **66**, 8, 3667 (1977).
- [28] П.Ж. де Жен. *УФН* **157**, 4, 619 (1987). [P.G. de Gennes. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 3, 827 (1985)].
- [29] A. Oron, S.H. Davis, S.G. Bankoff. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 3, 931 (1997).
- [30] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 2, 739 (2009).
- [31] S. Ghosh, A. Mukherjee, T.A. Abinandanan, S. Bose. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 23, 15424 (2017).
- [32] J. Becker, G. Grun, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K.R. Mecke, R. Blossey. *Nature Mater.* **2**, 1, 59 (2003).
- [33] X.-J. Cai, J. Genzer, R.J. Spontak. *Langmuir* **30**, 39, 11689 (2014).
- [34] B. Straumal, T. Lepkova, A. Korneva, G. Gerstein, O. Kogtenkova, A. Gornakova. *Metals* **13**, 5, 929 (2023).
- [35] Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. Наука, М. (2003). 327 с.
- [36] B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna. *Acta Materialia* **56**, 20, 6123 (2008).
- [37] B.B. Straumal, O.A. Kogtenkova, A.B. Straumal, Yu.O. Kucheyev, B. Baretzky. *J. Mater. Sci.* **45**, 16, 4271 (2010).
- [38] Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание, предплавление / Под ред. Б.С. Бокштейна. МИСиС, М. (2004). 78 с.
- [39] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. Энергоатомиздат, М. (1984). 128 с.
- [40] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. *УФН* **125**, 7, 489 (1978). [Ya.E. Geguzin, Yu.S. Kaganovskii. *Sov. Phys. Usp.* **21**, 7, 611 (1978)].
- [41] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **28**, 2, 258 (1958).
- [42] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [43] G. Kaptay. *Langmuir* **33**, 40, 10550 (2017).
- [44] C. Sagui, R.C. Desai. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 24, 3995 (1993).
- [45] G. Gonnella, E. Orlandini, J. Yeomans. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 9, 1695 (1997).
- [46] G. Gonnella, E. Orlandini, J. Yeomans. *Phys. Rev. E* **58**, 1, 480 (1998).
- [47] D.J. Eyring. *SIAM J. Appl. Math.* **53**, 6, 1686 (1993).
- [48] Дж. Кристьян. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). 806 с. [J.W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press (1965)].
- [49] L.Q. Chen. *Acta Metallurgica et Materialia* **42**, 10, 3503 (1994),
- [50] K. Kawasaki. In: *Phase Transitions and Critical Phenomena* / Eds C. Domb, M.S. Green. Academic, N.Y. (1972). V. 2. 443 p.
- [51] M. Petrik, I. Razumov, Yu. Gornostyrev, I. Naschetnikova, A. Popov. *Mater.* **15**, 16, 5722 (2022).

Редактор Е.В. Толстякова