

05:01

## **Моделирование распада пересыщенных твердых растворов на основе метода функционала плотности свободной энергии**

© П.Е. Львов, В.В. Светухин, К.С. Маслов

Ульяновский государственный университет, Ульяновск  
E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 8 февраля 2016 г.

Проведено рассмотрение зарождения и роста частиц второй фазы в одномерном бинарном сплаве на основе уравнения Кана–Хилларда с учетом флуктуаций. На основе моделирования удалось показать, что при формировании второй фазы реализуется смешанный механизм распада твердого раствора, когда одновременно можно наблюдать флуктуационное зарождение второй фазы, рост выделений диффузионного типа, а также поглощение мелких кластеров крупными, свойственное стадии коалесценции. При этом одним из основных факторов, влияющих на распределение фаз твердого раствора, являются флуктуации состава.

Проблема описания формирования вторых фаз в твердых растворах является одной из наиболее сложных задач физики твердого тела. В процессе распада твердого раствора в области стабильных и метастабильных состояний формирование второй фазы имеет три стадии: зарождение, рост и коалесценция. Для описания этих стадий, как правило, используются самостоятельные подходы, базирующиеся на теории Зельдовича (зарождение) [1], теории диффузионного роста [2,3], а также теории Лифшица–Слезова (коалесценция) [1–4]. В классических подходах обычно используют капиллярное приближение [3], а дальнейшее развитие теории образования вторых фаз чаще всего связано с учетом особенностей формирования профиля концентрации, описывающего выделение второй фазы [3,5–8] и учета случайных процессов [5,7]. В данной работе ставится задача рассмотрения всех стадий распада пересыщенного твердого раствора на основе метода функционала плотности свобод-

ной энергии [3,5], использование которого позволяет избежать введения модельных приближений для профиля концентрации вещества [9].

Для описания зарождения и роста второй фазы используем известное уравнение Кана–Хилларда [3,5,10], обычно применяемое в литературе для описания фазовых переходов в области спинодального распада. Применение данного уравнения для области стабильных и метастабильных состояний (неклассическая теория нуклеации) позволяет наиболее полно учитывать распределение вещества в сплаве при образовании в них кластеров [3,9].

Рассмотрим процесс распада одномерного бинарного сплава в области метастабильных и стабильных состояний на основе уравнения Кана–Хилларда [3,10,11]:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = M \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial f}{\partial c} - \Omega a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right), \quad (1)$$

где  $c \equiv c(x, t)$  — концентрация растворенного компонента в зависимости от времени  $t$  и координаты  $x$ ,  $f$  — свободная энергия смешения бинарного сплава в расчете на одну частицу:

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

$\Omega$  — параметр квазихимического взаимодействия,  $a$  — величина порядка периода решетки,  $M$  — коэффициент подвижности,  $t$  — время,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Решение уравнения (1) будем проводить с учетом естественных граничных условий [11], обеспечивающих выполнение закона сохранения числа частиц в сплаве, а также убывание свободной энергии сплава с течением времени:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_{\min}} = \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_{\max}} = 0, \quad j(x_{\min}) = j(x_{\max}) = 0,$$

где  $x_{\min}$  и  $x_{\max}$  — координаты границ рассматриваемого фрагмента раствора.

Рассмотрим эволюцию неоднородности состава сплава (возникновение которой обусловлено флуктуациями), прямоугольной формы, характеризуемой шириной  $L$  и составом  $c_b$ :

$$c_0(x) = \begin{cases} c_b, & -L/2 < x < L/2, \\ c_M, & x < -L/2, x > L/2, \end{cases}$$

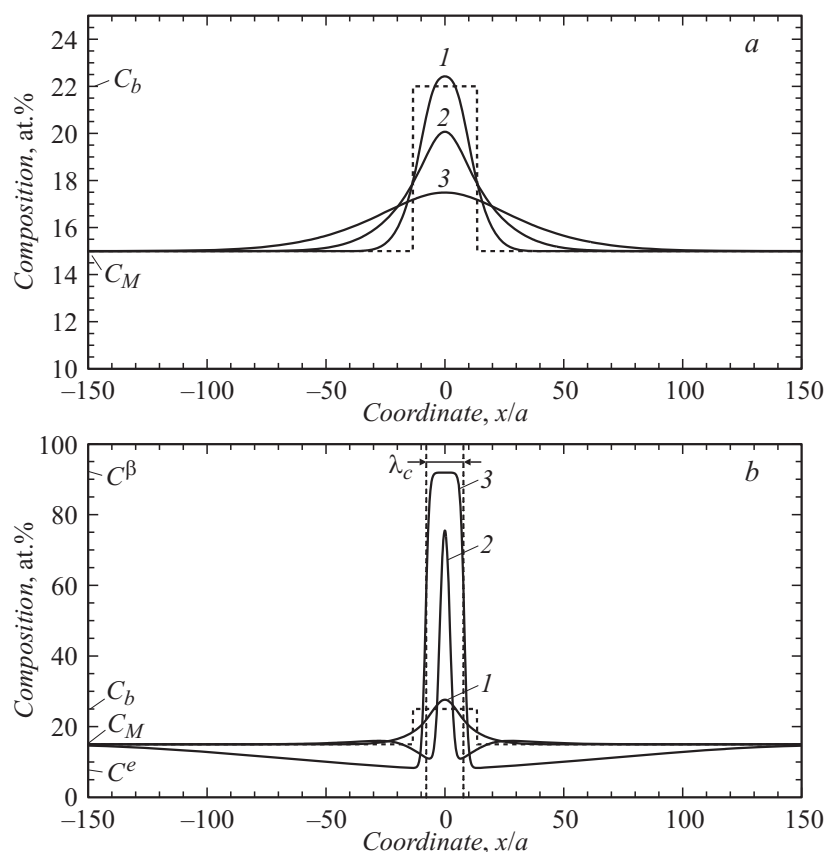
при температуре  $T = 0.6896T_c$ , где  $T_c = \Omega/(2k_B)$ ,  $c_M$  — состав матрицы. Данной температуре соответствуют равновесный состав  $c^e = 8.08 \text{ at.}\%$  ( $\frac{\partial f}{\partial c}|_{c^e} = 0$ ) и граница метастабильности  $c^s = 22.1 \text{ at.}\%$  ( $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}|_{c^s} = 0$ ).

Рассматриваемые неоднородности описываются двумя параметрами: составом  $c_b$  и размером  $L$ . Для перехода неоднородности к росту данные параметры должны достигать соответствующих критических значений. Можно ожидать, что ввиду конечности неоднородности интеграл Фурье [10] для рассматриваемого участка должен содержать компоненты с волновыми векторами  $k > 2\pi/L$ , тогда переход неоднородности к росту будет наблюдаться при наличии в разложении Фурье компонент  $k = 2\pi/\lambda$ , соответствующих  $\lambda \geq \lambda_c$  [10]:

$$\lambda_c = 2\pi a \left( -\Omega / \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_b} \right)^{1/2};$$

тогда критический размер неоднородности может быть оценен как  $L_c \sim \lambda_c$ . Если размер неоднородности мал ( $L < L_c$ ), то в ней не могут образовываться волны, соответствующие  $\lambda_c$ , что приводит к их растворению. При этом, очевидно, необходимо также требовать, чтобы  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}|_{c_b} < 0$ , т.е. состав порожденных флуктуациями неоднородностей должен, по крайней мере, превышать границу метастабильности  $c_b > c^s$ . Следует заметить, что такие неоднородности наблюдаются в значительном количестве в реальных сплавах. Например, в работе [12] при исследовании сплава Fe — 20 at.% Cr установлено, что после высокотемпературной гомогенизации состав сплава удовлетворительно описывается биномиальным распределением, а в сплаве обнаруживаются участки, обогащенные атомами примеси (хромом) вплоть до 30–35% (определение концентрации проводилось для фрагмента раствора, содержащего 100 атомов).

На рис. 1 представлены результаты расчета эволюции неоднородностей в случае растворения (рис. 1, *a*) и роста (рис. 1, *b*) для состава сплава  $c_M = 15 \text{ at.}\%$  ( $\lambda_c = 15.7a$ ) в различные моменты времени  $\tau$  ( $t = \tau \tau_0$ , где  $\tau_0^{-1} = 2kT_c M/\lambda^2$ ). Для растущего кластера исходный состав неоднородности был принят равным  $c_b = 25 \text{ at.}\%$ , для растворяющегося —  $c_b = 22 \text{ at.}\%$ . Неустойчивые неоднородности (рис. 1, *a*) растворяются, и сплав переходит в состояние с однородным распределением атомов



**Рис. 1.** Результаты моделирования эволюции неоднородности в бинарном сплаве в случае растворения (*a*) и зарождения (*b*) частиц второй фазы. Пунктирные линии соответствуют начальным профилям концентрации: *a* —  $c_b = 25$  at.%,  $L = 27a$ , *b* —  $c_b = 22$  at.%,  $L = 27a$ . Сплошные линии — профили концентрации в различные моменты времени (фрагмент *a*: 1 —  $\tau = 50$ , 2 —  $\tau = 300$ , 3 —  $\tau = 1000$ ; фрагмент *b*: 1 —  $\tau = 100$ , 2 —  $\tau = 500$ , 3 —  $\tau = 3000$ ).

примеси. Устойчивые неоднородности (рис. 1, *b*) растут и превращаются в кластеры, содержащие однородный участок, соответствующий составу новой фазы, равному  $c^\beta = 1 - c^e$ , при этом происходит обеднение

атомов матрицы по атомам примеси с образованием характерной для диффузионного роста „ямь“ вблизи кластера [9].

Важное значение для теории фазовых переходов представляет рассмотрение взаимодействия неоднородностей (в том числе кластеров), образующихся в процессе распада твердого раствора. Рассмотрим процесс распада твердого раствора на примере эволюции фрагмента одномерного бинарного сплава, начальное состояние которого характеризуется флуктуациями состава. В качестве начального условия выберем кусочно-непрерывную функцию  $c(x) = c_i$  для  $x \in [x_{i-1}, x_i]$ , где  $c_i$  — случайная величина, описываемая распределением Гаусса с математическим ожиданием, равным  $c_M$ , и дисперсией  $\sigma^2$ . Ширину однородных участков для простоты будем считать одинаковой  $L_i = x_i - x_{i-1} = L$ . Моделирование случайных величин  $c_i$ , распределенных по закону Гаусса, удобно проводить на основе центральной предельной теоремы [13].

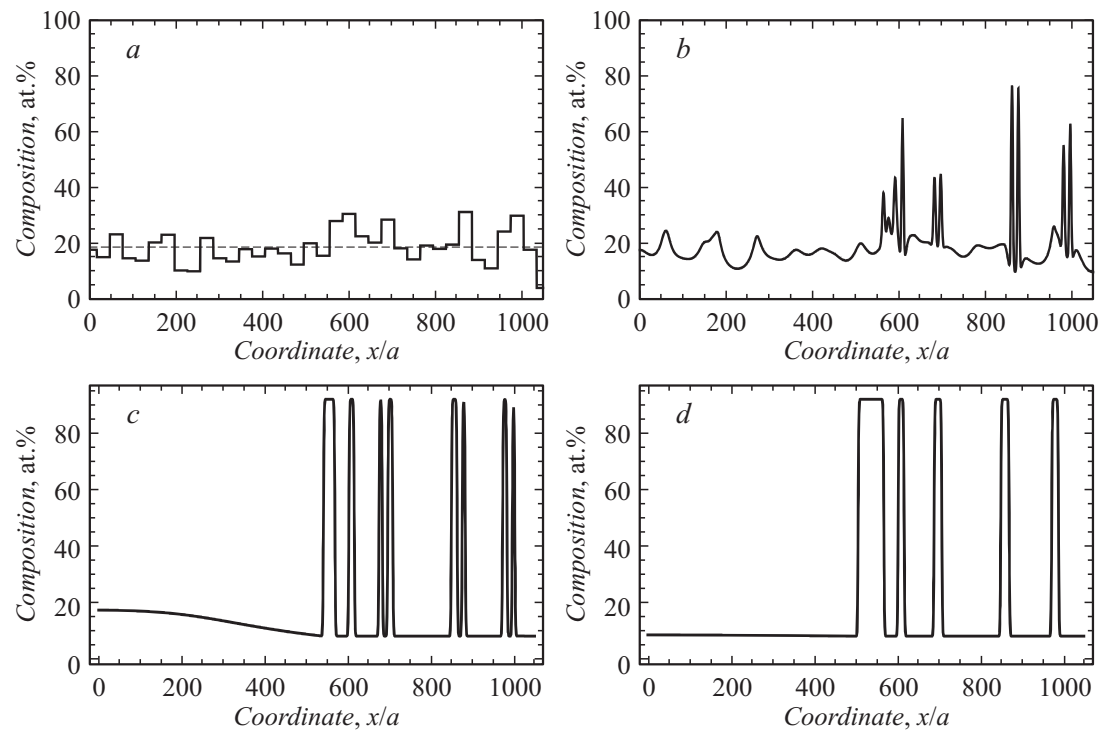
Дисперсия состава  $\sigma^2$  может быть определена с помощью известных результатов теории флуктуаций [2]

$$\sigma^2 = ak_B T \left( L \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \Big|_{c_M} \right)^{-1} \quad (3)$$

и формулы (2). Как следует из (2) и (3), значение дисперсии при  $\Omega > 0$  ограничено снизу значением  $\sigma_{\min}^2 = c_M(1 - c_M)a/L$ , соответствующим случаю  $T/T_c \gg 4c_M(1 - c_M)$ .

Оценим дисперсию состава для гомогенизированного сплава Fe — 20 at.% Cr ( $T = 1073$  K,  $\Omega \approx (20500 - 9.68T)$  J/mole [14],  $L = 100a$ ), исследованного в работе [12]. Расчет с помощью данных параметров и формул (2), (3) приводит к значению  $\sigma \approx 5.0$  at.%. Дисперсия, вычисленная на основе экспериментальных данных [12], составляет  $\sigma_{\text{exp}} \approx 4.3$  at.%, минимальное значение дисперсии  $\sigma_{\min} \approx 4.0$  at.%. Таким образом, флуктуации состава сплава могут быть весьма значительными, а их наличие может быть вполне достаточным для зарождения второй фазы.

Рассмотрим случай роста частиц второй фазы для сплава, имеющего состав  $c_M = 18$  at.%, при температуре  $T = 0.6896T_c$ , если ширина однородных участков  $L = 30a$ , а дисперсия начального (гауссового) распределения соответствует  $\sigma = \sigma_{\min} \approx 7$  at.%. На рис. 2 представлены результаты моделирования образования второй фазы в различные моменты времени  $\tau$ . Начальное условие определяется гауссовыми



**Рис. 2.** Эволюция профиля концентрации в бинарном одномерном сплаве в процессе термического отжига: *a* — начальное условие ( $\tau = 0$ ,  $L = 30a$ ,  $\sigma = 0.07$ ), *b* —  $\tau = 100$  (зарождение), *c* —  $\tau = 20\,000$  (рост), *d* —  $\tau = 180\,000$  (коалесценция). Пунктирная линия (*a*) соответствует среднему составу сплава 18.7 at.%.

флуктуациями состава сплава, приведенными на рис. 2, *a*, при этом фактический состав сплава составляет 18.7 at.%. На рис. 2, *b–d* приведены результаты расчета профиля концентрации в различные моменты времени. Как следует из рисунка, зарождение и рост выделений второй фазы наблюдается на самом раннем этапе распада (рис. 2, *b* и *c*) и практически завершаются к моменту  $\tau \sim 500$ . По мере истощения матрицы по атомам примеси наступает стадия коалесценции, для которой является характерным рост крупных кластеров за счет растворения более мелких, что соответствует изменению количества кластеров в процессе распада (рис. 2, *c* и *d*). Концентрация атомов примеси вне кластеров при этом стремится к равновесному значению  $c^e = 8.08$  at.%. Основной причиной коалесценции в рассмотренной системе является одновременное образование кластеров различных размеров (обусловленное наличием флуктуаций), имеющих различную степень равновесного пересыщения.

Результаты моделирования позволяют заключить, что при формировании второй фазы реализуется смешанный механизм распада твердого раствора с одновременной реализацией особенностей, традиционно относимых к различным стадиям распада твердого раствора. В частности, одновременно наблюдается зарождение, которое происходит по флуктуационному (спинодальному) механизму, рост (диффузионного типа) закритических кластеров и (или) поглощение мелких кластеров крупными (коалесценция).

Таким образом, моделирование распада пересыщенных твердых растворов могло бы быть проведено на основе независимого анализа набора фрагментов сплава на основе уравнения Кана–Хилларда с последующим статистическим анализом образовавшихся в них выделений второй фазы. Это может позволить как анализировать средние характеристики сплава (средний размер выделений, их концентрации), так и рассчитывать функции распределения по размерам с учетом пространственных флуктуаций состава. Наибольший интерес такого рода подход мог бы представлять для расчета скорости зародышеобразования с последующим переносом данного результата на моделирование стандартными методами (например, методом квазимолекулярных реакций).

Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ и гранта РФФИ 13-01-00945.

## Список литературы

- [1] *Лифшиц Е., Питаевский Л.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1976. 528 p.
- [2] *Aaronson H., Enomoto M., Lee J.* Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. 667 p.
- [3] *Kelton K., Greer A.* Nucleation in condensed matter. Elsevier, 2010. 726 p.
- [4] *Кужушкин С.А., Осипов А.В.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. С. 2193.
- [5] *Umantsev A.* Field theoretic method in phase transformations. New York: Springer, 2012. 343 p.
- [6] *Schmelzer J., Abyzov A., Möller J.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 6900.
- [7] *Lutsko J., Duran-Olivencia M.* // J. Phys. Cond. Mat. 2015. V. 27. P. 235 101.
- [8] *Львов П.Е., Светухин В.В.* // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 1825.
- [9] *Львов П.Е., Светухин В.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 1192.
- [10] *Cahn J.* // Acta Metall. 1961. V. 9. P. 795.
- [11] *Lee D., Huh J.-Y., Jeong D.* et al. // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 81. P. 216.
- [12] *Novy S., Pareige P., Pareige C.* // J. Nucl. Mater. 2009. V. 384. P. 96.
- [13] *Гулд Х., Тобочник Я.* Компьютерное моделирование в физике. М.: Мир, 1990. Ч. 2. 400 с.
- [14] *Andersson J.O., Sundman B.* // Calphad. 1987. V. 11. P. 83.