

МЕТОДИЧНІ НОТАТКИ - З ДОСВІДУ ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ ТА МАТЕМАТИКИ В ВИЩІЙ ШКОЛІ

ORCID: 0000-0002-7585-4049

О. М. Мельниченко

Магістр фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

ORCID: 0000-0003-1555-3831

Н. В. Сторожук

Кандидат фіз.-мат. наук,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

nadushenka@ukr.net

ORCID: 0000-0002-1489-0441

Т. В. Запорожець

Доктор фіз.-мат. наук, професор

начальник навчально-методичного відділу, Черкаський національний університет імені

Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

zaptet@ukr.net

ORCID: 0000-0002-2594-5559

А. М. Гусак

Доктор фіз.-мат. наук, професор,

Заслужений діяч науки і техніки України,

пр.н.с. лабораторії математичної фізики кафедри фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

amgusak@ukr.net

УДК 538.93

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-120-136

PACS 64.60.De, 64.60.Ej, 66.30.Ny,

66.30.Pa, 68.35.bd, 81.30.Hd

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ РОЗПАДУ ТА ГОМОГЕНІЗАЦІЇ СПЛАВІВ МЕТОДОМ СЕРЕДНЬОГО ПОЛЯ*

Нещодавно розвинений стохастичний кінетичний метод середнього поля (стохастична модифікація давно відомого методу КМФ) застосовано (1) до моделювання всіх стадій розпаду, (2) до вивчення залежності кінетики розпаду від дифузійної та енергетичної асиметрії сплаву, (3) до визначення розмірних ефектів при розпаді у наночастинках, (4) до моделювання далеких стадій гомогенізації сплаву.

Ключові слова: дифузія, твердий розчин, розпад сплаву, гомогенізація сплавів, стохастичний кінетичний середньопольовий метод.

1. Вступ

Розпад і гомогенізація сплавів є ключовими процесами при обробці та експлуатації матеріалів. Наскільки нам відомо, універсального опису вказаних

* Статтю написано згідно з держбюджетною темою “Мультимасштабне моделювання конкурентної нуклеації, росту і коалесценції фаз в ізотермічних реакціях та СВС-реакціях” (№ 0118U003861) та проектом EXMONAN сьомої рамкової програми Європейського союзу FP7-PEOPLE-2013-IRSES (PIRSSES-GA-2013-612552).

процесів, які автоматично давали б прогноз поведінки реального сплаву на всіх стадіях процесу, на сьогоднішній день не існує [1-6]. При прогнозуванні розпаду концентрованих сплавів залишається багато питань на стадії зародкоутворення, а також на стадії коалесценції [1-3]. При прогнозуванні гомогенізації залишається не до кінця дослідженою її далека, асимптотична стадія [4-6]. Крім того, і гомогенізація, і, особливо, розпад, досить суттєво визначаються концентраційною залежністю коефіцієнтів взаємної дифузії. Сказане вище пояснює **актуальність** застосування нових методів до вивчення кінетики розпаду та гомогенізації незважаючи на багаторічні дослідження у цій галузі.

Для дослідження вказаних процесів в даній роботі, ми вибрали нещодавно розвинутий стохастичний кінетичний середньопольовий метод [7]. Вказаний метод є до певної міри проміжним між методами Монте-Карло та феноменологічним методом нерівноважної термодинаміки. З одного боку, наявність стохастичних членів забезпечує саму можливість розпаду метастабільного сплаву з подоланням нуклеаційного бар'єру (у порівнянні з нерівноважною термодинамікою, у якій забезпечується лише зниження потенціалу Гіббса). З іншого боку, метод SKMF має тут і переваги над стандартним методом Монте-Карло, оскільки рівень флуктуацій в ньому значно нижче, і тому, отримані результати не розмиваються випадковим розкидом концентрацій. Ми поставили задачу перевірити, чи дозволяє згаданий метод дослідити наступні особливості процесів розпаду та гомогенізації:

1) Найчастіше кінетику розпаду сплаву вивчають за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Аналіз дифрактограм показує, що в розпаді конкурують дві тенденції: з одного боку, досить часто на лінії піку однорідного твердого розчину, починає формуватись «плече», яке свідчить про утворення областей із концентраціями, близькими до початкової, але зсунутих відносно цієї концентрації у якийсь бік. З плином часу це «плече» зсувається вздовж осі абсцис дифрактограми і поступово формує окремий пік на певній відстані від початкового. В інших випадках, новий пік може появлятися зразу на певній відстані від початкового піку, не відщеплюючись від початкового піку. І тільки після цього він починає рости. Отже, в просторі концентрацій можливе неперервне зміщення піку від початкового (перший тип поведінки) і стрибкоподібне утворення піку далеко від початкового з подальшим ростом висоти (другий тип поведінки). Перший тип поведінки нагадує спінодальний розпад із поступовим розшаруванням концентрацій. Другий тип поведінки відповідає зародкоутворенню нової фази в результаті гетерофазної флуктуації, як це описується у класичній теорії зародкоутворення.

2) Зазвичай, у процесі розпаду виділяють три стадії – нуклеацію, ріст окремих виділень з одночасним збідненням материнської фази і, зрештою, коалесценцію між виділенням, тобто ріст більших виділень за рахунок розчинення менших виділень шляхом дифузійного перерозподілу атомів через середнє поле материнської фази. Названі три стадії мусять виділятися, зокрема, на часових залежностях дисперсії та характерного розміру неоднорідностей.

3) При інтенсивному масивному зародкоутворенні, або при розпаді в малих частинках, материнська фаза збіднюється уже на стадії зародкоутворення. При цьому ця стадія зародкоутворення може безпосередньо перейти в стадію коалесценції, оминувши стадію росту ізольованих виділень. Більше того, малий розмір частинок може завадити утворенню критичного зародка (на критичний зародок може просто не стачити атомів одного з компонентів у малій частинці материнської фази). Тому можна очікувати зниження і звуження куполу розпаду при зменшенні розмірів сплаву [8-12].

4) Для гомогенізації, навпаки, найменш досліджена заключна стадія гомогенізації. Зокрема, і досі немає загальноприйнятого закону, по якому, дисперсія концентрації при гомогенізації зменшується з плином часу. Одним із авторів даної

роботи передбачено експоненційне спадання дисперсії до нуля, причому швидкість релаксації визначається характерним розміром неоднорідності однорідного сплаву.

Метою роботи є перевірка здатності нового методу SKMF прогнозувати вказані особливості кінетики розпаду та гомогенізації. Відповідно до мети, ставляться наступні завдання:

1) Формулювання алгоритму і відлагодження програми в методі середнього поля для опису дифузійних процесів в бінарному сплаві, в разі обмінного механізму. Забезпечення у алгоритмі та програмі спеціальних заходів для уникнення виходу концентрацій за межі інтервалу (0, 1).

2) Дослідження кінетики розпаду та гомогенізації при різних середніх концентраціях і концентраційних залежностях коефіцієнтів дифузії. Таку залежність можна врахувати наступним способом: розглядати дифузійно та енергетично асиметричні системи.

3) Дослідження впливу розмірів наносистеми та сегрегації на зовнішніх границях на параметри розпаду.

4) Визначення часової залежності дисперсії концентрацій при розпаді та гомогенізації, а також характерного розміру неоднорідностей у системі. В задачі гомогенізації важливо вибрати реалістичні початкові умови, тобто розподіл концентрацій в неоднорідному сплаві. Ми пропонуємо наступний простий спосіб: моделюємо процес розпаду до певної стадії, як описано вище, а в певний момент стрибком піднімаємо температуру, або стрибком пропорційно зменшуємо всі парні енергії так, щоб сплав вийшов із під купола розпаду і попав в область гомогенності. Очевидно, що при цьому замість продовження розпаду, сплав почне гомогенізуватись, починаючи при цьому із структури, яка сформована природнім чином на стадії розпаду.

5) Визначення асимптотичної поведінки часової залежності дисперсії на далеких стадіях процесу.

2. Основи методів KMF і SKMF

У своїй роботі [13] Мартен розглянув просту квазі-одновимірну самоузгоджену нелінійну середньопольову модель міжатомних обмінів. Ця модель в граничному випадку рівноваги автоматично призводила до розподілу Больцмана. Модель Мартена використовувалась Беке, Ерделі та ін. для вивчення дифузії різко асиметричних систем останні 10 років [14-18] і буде нами далі називатись моделлю *MEB* (Мартен-Ерделі-Беке). Асиметрія дифузії означає, як правило, що один із компонентів дифузійної пари більш легкоплавкий, і тому всі коефіцієнти дифузії сильно залежать від концентрації, яка змінюється на кілька порядків в межах допустимого діапазону концентрацій. Ерделі і Беке показали, що дифузія на початковій стадії нелінійна і може призводити до загострення профілю концентрації, а не до його згладжування. Ерделі, Беке і Тарановський представили модель [19], яка використовувалась для опису формування впорядкованих фаз. Зокрема, автори виявили, що в дуже асиметричних системах з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) граткою, яка характеризується можливістю переходу II порядку в порядок β -латуні (B2), формування проміжної впорядкованої фази може починатись далеко за межами рівноважної концентрації. В [20] автори застосували цей метод для вивчення утворення проміжних фаз при реакційній дифузії в гранецентрованій кубічній (ГЦК) гратці. Утворенні, наприклад, упорядкованої фази A3B зі структурою L12 є фазовим переходом I роду. Квазіодновимірну модель MEB описати його не може. Тому в [20] автори узагальнили цю модель для тривимірного випадку і спробували додати шум. Після цього метод кінетичного середнього поля (KMF), за рахунок введення динамічного шуму Ланжевена, був перетворений в стохастичний кінетичний середньо-польовий метод (SKMF [7, 21]). Подальший розвиток методу та його застосування можна знайти в [22-25].

Основні положення методу SKMF:

швидкість зміни концентрації у кожному вузлі i тривимірної ґратки, визначається відповідно до збереження речовини, а відповідний локальний баланс потоку в кожному вузлі:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z \left[C_i(1-C_j)(\Gamma_{i,j}^{mean-field} + \delta\Gamma_{i,j}^{Lang}) - C_j(1-C_i)(\Gamma_{j,i}^{mean-field} + \delta\Gamma_{j,i}^{Lang}) \right] \quad (1)$$

де C_i – концентрація в даному вузлі i , C_j – концентрація в j -му сусідньому вузлі, а Z – загальне число найближчих сусідів. $C_i \cdot (1 - C_j)$ – це ймовірність того, що вузол i зайнятий атомом A , і сусідній вузол j – атомом B ; тобто можливий обмін $A - B$. $\Gamma_{i,j}^{mean-field}$ – це ймовірність такого обміну за одиницю часу, тобто це швидкість стрибків атомів A від вузла i до сусіднього вузла j і зворотніх стрибків атомів B .

$$\Gamma_{i,j}^{mean-field} = \Gamma_0 \cdot e^{-E_{i,j}/k_B T} \quad (2)$$

$$E_{i,j} = (M - V) \sum_{l=1}^Z C_l + (M + V) \sum_{n=1}^Z C_n, \quad (3)$$

де $V_{\alpha,\beta}$ ($\alpha, \beta = A, B$) – енергії парної взаємодії, $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$, $\Gamma_0 = \vartheta \cdot e^{-E_0 + Z(V_{AB} + V_{BB})/k_B T}$ (ϑ – частота спроб, E_0 – енергія сідлової точки), V – енергія змішування, M – параметр асиметрії, який визначає залежність міцності міжатомних зв'язків і рухливості від концентрації (дифузійна асиметрія).

$\delta\Gamma_{i,j}^{Lang}$, у рівнянні (1), відповідає за шум і є стохастичним значенням, що додається до частоти стрибків атомів:

$$\delta\Gamma_{i,j}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{\Delta t}} \cdot \sqrt{3} \cdot (2 \cdot random - 1) \quad (4)$$

де $2 \cdot random - 1$ генерує випадкове число на проміжку від 0 до 1, A_n – амплітуда шуму, Δt – крок по часу.

3. Комп'ютерний експеримент розпаду сплаву

3.1. Моделювання кінетики розпаду для симетричного сплаву. Параметри розшарування при розпаді

Для дослідження дифузійного процесу в бінарному сплаві було реалізовано чисельний алгоритм розв'язку рівняння (1). Було змодельовано тривимірну модель ГЦК-ґратки, яка в початковий момент мала однорідний розподіл концентрацій C_0 . Досліджувався невеликий зразок $20 \times 20 \times 20$ параметрів ґратки (або $40 \times 40 \times 40$ атомних площин), що містив $N = 4 \cdot 20 \cdot 20 \cdot 20 = 32000$ вузлів. На краях зразка по всіх осях використано періодичні граничні умови. Інтервал концентрацій (0,1) було розбито на M малих інтервалів $\Delta C = 1/M$. На кожному кроці по часу для кожного (i -го) інтервалу підраховувалась кількість вузлів, що мають концентрації всередині кожного інтервалу:

$\Delta N_i \equiv N \left(C_i - \frac{\Delta C}{2} < C < C_i + \frac{\Delta C}{2} \right)$. Поділивши цю величину на загальну кількість вузлів N і на величину інтервалу ΔC , отримуємо розподіл у просторі концентрацій:

$$\rho_i \equiv \rho(C_i) = \frac{N \left(C_i - \frac{\Delta C}{2} < C < C_i + \frac{\Delta C}{2} \right)}{N \cdot \Delta C}, \quad (5)$$

$$C_i = \frac{\Delta C}{2} + (i-1)\Delta C, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

При цьому умова нормування розподілу $\rho(C)$ у просторі концентрацій, $\sum_{i=1}^M \rho_i \Delta C = 1$, виконується автоматично.

Також було знайдено залежність двох параметрів розшарування від часу:

(1) дисперсії:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta C)^2 \rangle &\equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (C(k) - \langle C \rangle)^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (C_i - \langle C \rangle)^2 \cdot \rho_i, \\ \langle C \rangle &\equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N C(k) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M C_i \cdot \rho_i = \sum_{i=1}^M C_i \cdot \rho_i \Delta C \end{aligned} \quad (6)$$

де $\langle C \rangle$ – середня концентрація компонента, N – загальна кількість вузлів у системі; M – кількість інтервалів простору концентрацій, $C(k)$ – концентрація в k -му вузлі системи, C_i – концентрація в центрі i -го інтервалу простору концентрацій, та

(2) характерної довжини неоднорідності системи:

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (C(k) - \langle C \rangle)^2}{\frac{1}{Z} \sum_{kn=1}^Z \sum_{k=1}^N \frac{(C(kn) - C(k))^2}{(a/\sqrt{2})^2}}} \quad (7)$$

$C(kn)$ – концентрація компонента А у вузлі kn , сусідньому до вузла « i », a – міжатомна відстань.

Для спрощення розрахунків енергія в сідловій точці $E_s = 0$. Для всіх запусків енергія змішування компонентів $V = 4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Спочатку, як тестовий, був змодельований симетричний сплав, тобто при нульовому параметрі асиметрії і при концентрації $\frac{1}{2}$ кожного компонента (абсолютно нестабільна область під спінодаллю).

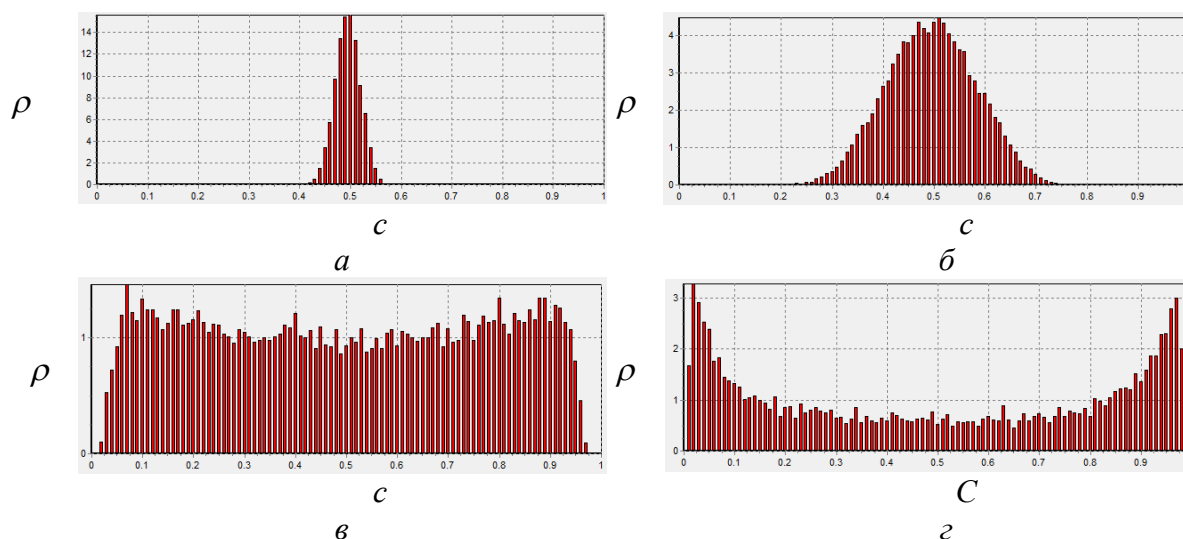


Рис.1. Еволюція розподілів у просторі концентрації при $C_0 = 0.5$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.

Fig.1. Evolution of distributions in the concentration space at $C_0 = 0.5$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.

Ми спостерігаємо спочатку розширення початкового піку на стадії спінодального розпаду (рис.1б), через певний час стає очевидним роздвоєння розширеного початкового піку (рис. 1в). Утворені піки рухаються один від одного в бік чистих компонентів і після досягнення меж розчинності починають звужуватись навколо точок бінодали твердого розчину (рис. 1г), що відповідає локальній гомогенізації.

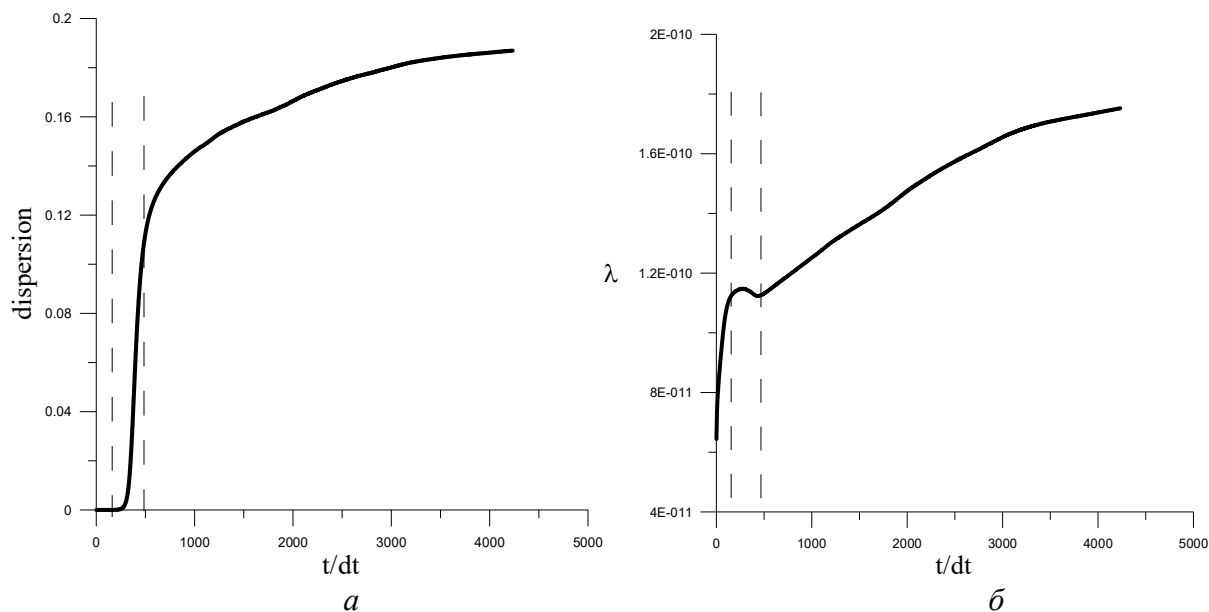


Рис.2. Часова залежність: а – дисперсії системи та б – характерної довжини неоднорідності системи. Пунктирними лініями виділено часовий інтервал, при якому характерна довжина неоднорідності залишається майже сталою (структурний «каркас»), а дисперсія наростає за експоненційним законом. Параметри вказані під рисунком 1.

Fig.2. Time dependence: a – for the dispersion of the system and b – for the characteristic length of the heterogeneity of the system. Dotted lines show the time interval, in which the characteristic length of the heterogeneity is almost constant (structural "framework"), and the dispersion increases according to the exponential law. The parameters are shown at Fig 1.

Як і передбачено теорією Кана-Хільярда, дисперсія при спінодальному розпаді різко (експоненційно) наростає при майже постійній характерній довжині, що відповідає все більшому розшаруванню компонентів в рамках майже фіксованого «каркасу». На далекій стадії характерна довжина зростає. Наразі, ріст $\lambda(t)$, скоріш за все, пов'язаний із коалесценцією, тобто середня відстань між неоднорідностями наростає (відстань між двома чистими **A** (чи **B**)). Ми розраховували, що на далекій стадії коалесценції характерна довжина неоднорідності системи збільшувалась би по закону $t^{\frac{1}{2}}$. Але для цього потрібно, щоб об'єм симуляційного боксу був великим. Адже перед тим як характерна довжина неоднорідності системи вийде на закон $t^{\frac{1}{2}}$, все може закінчитись (тому що ми беремо малі об'єми).

Також були отримані морфологічні дані, які можна побачити засобами OVITO (Open Visualization Tool). На рис. 3 можна спостерігати поступовий перехід від початкового спінодального розпаду до коалесценції.

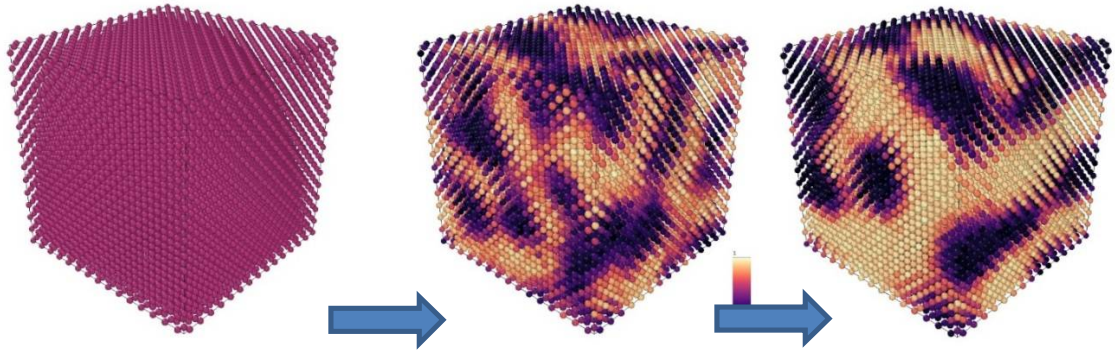


Рис. 3. Розпад в бінарній системі А-В.
Fig. 3. Decomposition in the binary system A-B.

Наступним був змодельований розпад сплаву з нульовим параметром асиметрії, але з початковою концентрацією в метастабільній області (між бінодаллю і спінодаллю). При цьому на початковій стадії можна очікувати процес зародкоутворення замість спінодального розпаду. І дійсно, на рис. 4 а, б можна спостерігати виникнення та ріст індивідуального піку. Це відповідає утворенню зародків і подальшому росту виділень (преципітатів) по інший бік бінодалі.

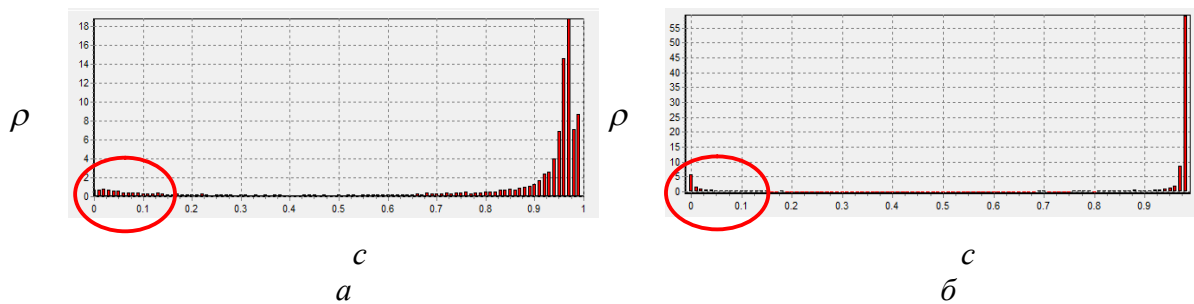


Рис. 4. Еволюція розподілів у просторі концентрації при $C_0 = 0.875$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.
Fig. 4. Evolution of distributions in concentration space at $C_0 = 0.875$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.

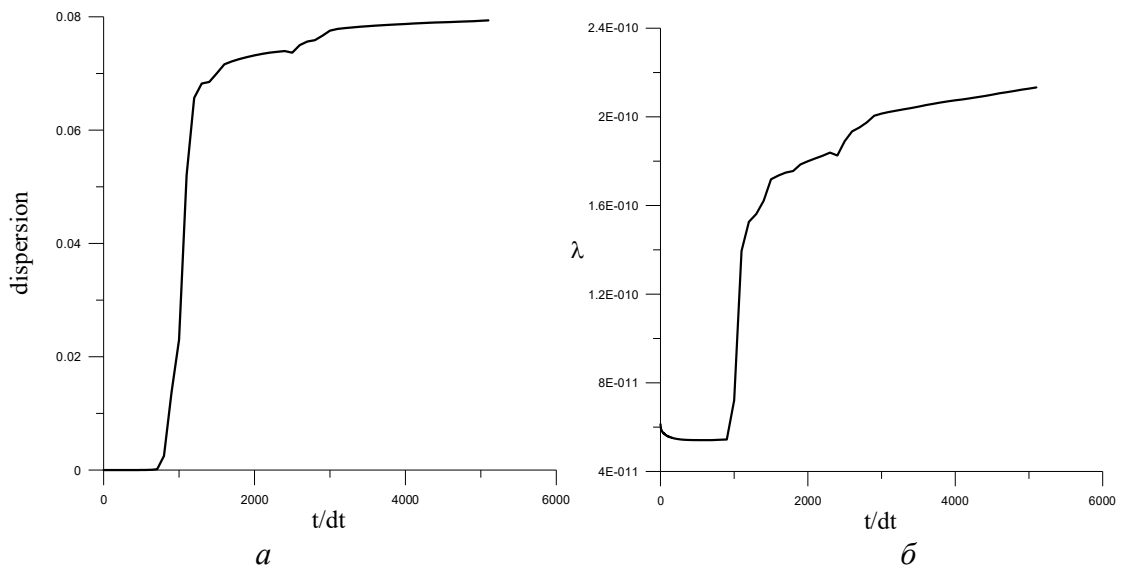


Рис. 5. Часова залежність: а – дисперсії системи та б – характерної довжини неоднорідності системи. Параметри відповідають рисунку 4.
Fig. 5. Time dependence: a – for the dispersion of the system and b – for the characteristic length of the heterogeneity of the system. The parameters are shown at Fig. 4.

Поведінка дисперсії та характерної довжини неоднорідності на рис. 5 кількісно відрізняється від поведінки дисперсії та характерної довжини при спінодальному розпаді на рис. 2. У випадку преципітації та нуклеації нового розчину в надрах старого ріст дисперсії починається лише після певного інкубаційного часу. Поведінка λ на початкових стадіях спеціально не вивчалась теоретично. На рисунку 5 ми чітко спостерігаємо затримку росту дисперсії, тобто інкубаційний період утворення закритичних зародків.

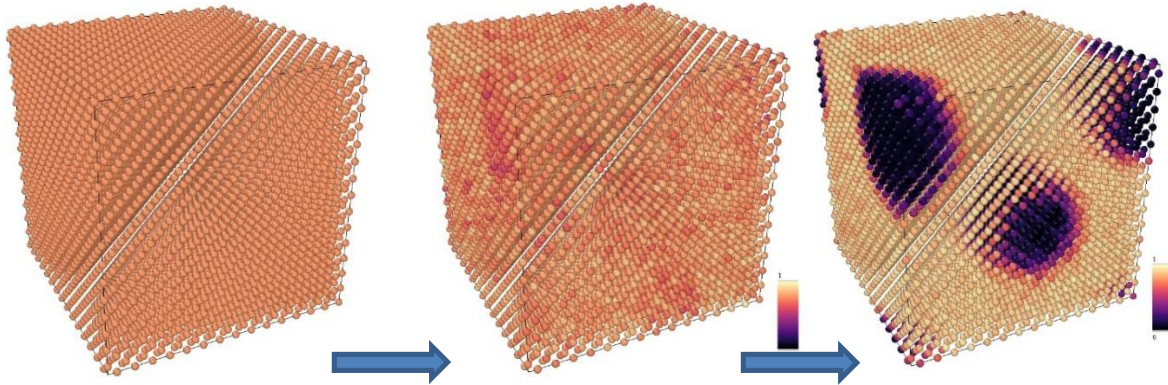


Рис. 6. Зародкоутворення в бінарній системі А-В.
Fig. 6. Nucleation in the binary system A-B.

3.2. Вплив параметра асиметрії на кінетику розпаду. Параметри розширення при розпаді.

Введення параметра енергетичної несиметричності $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$ призводить до виходу за межі діапазону $(0; 1)$. Для позбавлення від таких артефактів достатньо зменшувати крок по часу (при інших фіксованих параметрах). Для дослідження впливу M ми дослідили модель, взявши параметри, наведені під рис. 1, але прийняли $M = 0.5 \cdot 10^{-21}$ Дж.

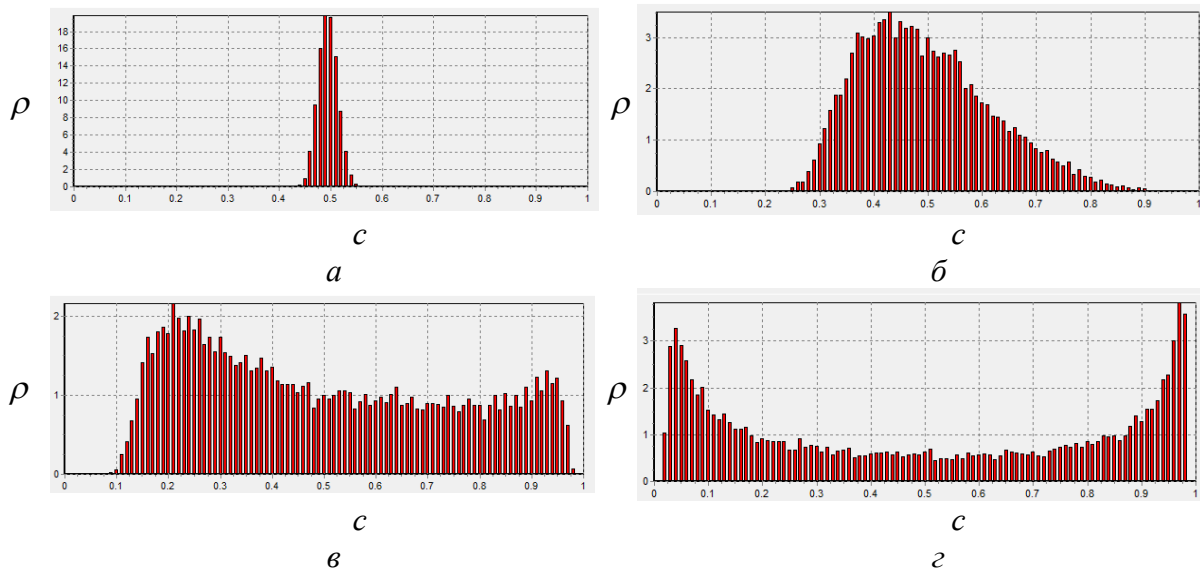


Рис. 7. Еволюція розподілів у просторі концентрації у випадку $M = 0.5 \cdot 10^{-21}$ Дж.
Fig. 7. Evolution of distributions in concentration space in the case $M = 0.5 \cdot 10^{-21}$ J

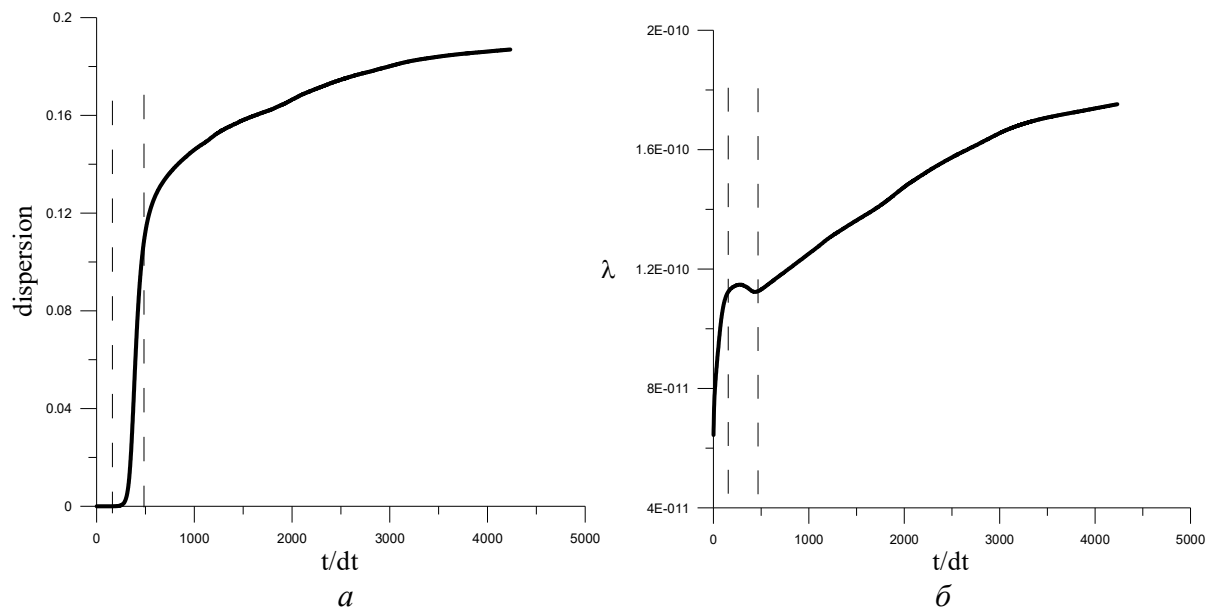


Рис. 8. Часова залежність: а – дисперсії системи та б – характерної довжини неоднорідності системи. Пунктирними лініями виділено часовий інтервал, при якому характерна довжина неоднорідності залишається майже сталою («каркас»), а дисперсія наростає за експоненційним законом. Параметри вказані під рис. 7.

Fig. 8. Time dependence: a – for the dispersion of the system and b – for the characteristic length of the heterogeneity of the system. Dotted lines show the time interval, in which the characteristic length of the heterogeneity is almost constant ("framework"), and the dispersion increases according to the exponential law. The parameters are shown at Fig. 7.

Детальний аналіз і пояснення часової залежності характерної довжини буде зроблено в окремій роботі.

3.3. Моделювання розпаду у наночастинках

В достатньо малих частинках розпад (який відбувається у великих частинках) може бути пригніченим. Ми шукаємо початок розпаду в малій частинці з фіксованою середньою концентрацією (наприклад, надлишком атомів В) при покроковому пониженні температури. Для того, щоб зародок ріс, він повинен збирати атоми із материнської фази. Якщо наночастинка достатньо мала, то атомів В може не вистачити для того, щоб створити критичний зародок, тому зародок не може утворитись, всі спроби його утворення будуть розсмоктуватись [8-12]. Нижче представлені результати перевірки цієї ідеї методом SKMF. Суть була в тому, що симуляційний бокс представлявся як наночастинка зі змінними розмірами. При певних фіксованих розмірах наночастинки і при різних температурах (з певного проміжку) ми знаходили таку, вище якої розпад вже не відбувався. Тобто, для різних розмірів наночастинок ми отримували різні критичні температури. Точність цього методу визначається величиною кроку по температурі.

Моделювання проводилось спочатку при нульовій асиметрії $M = 0$, початковій концентрації $C_0 = 0.3$, динамічний шум був $A_n = 0.15$, і енергія змішування $V = 2.4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Температура змінювалась в межах від 650 К до 900 К (з кроком $dT = 10$ К).

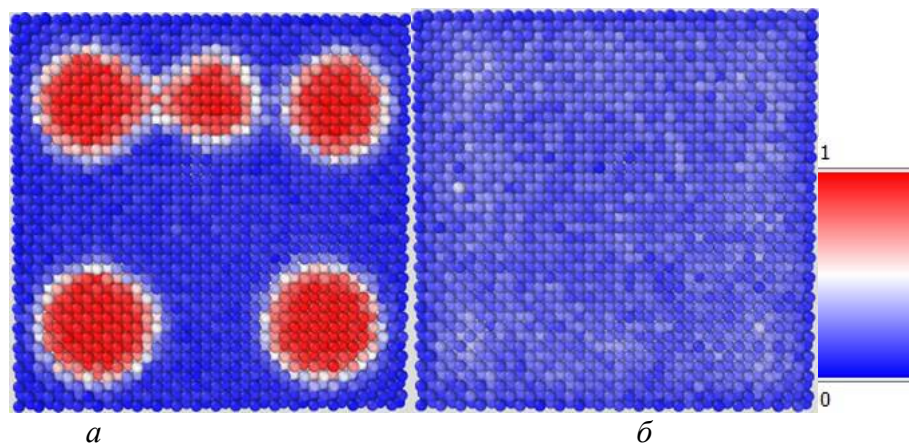


Рис. 9. Переріз зразка (розмір 20x20x20): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.
 Fig. 9. Cross section of the sample (size 20x20x20): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.

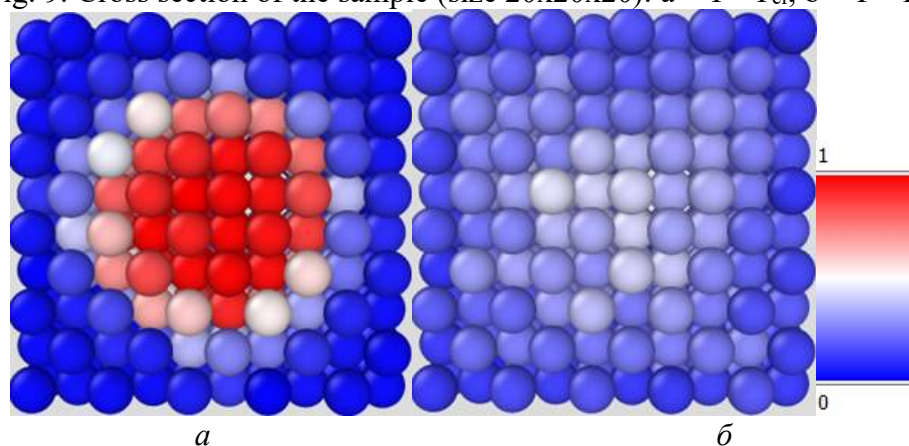


Рис. 10. Переріз зразка (розмір 5x5x5): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.
 Fig. 10. Cross section of the sample (size 5x5x5): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.

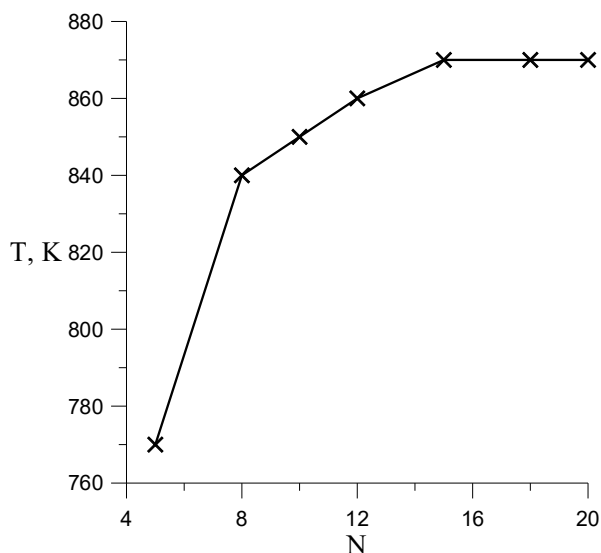


Рис. 11. Залежність критичної температури розпаду від розміру N (довжина грані куба наночастинки в одиницях параметра ґратки) з середньою концентрацією 0.2, $M = 0$.

Fig. 11. Dependence of the critical decomposition temperature on the size N (length of the cube face of the nanoparticle in units of the lattice parameter) with an average concentration 0.2, $M = 0$.

Отже, при зменшенні розмірів частинки ми спостерігаємо пониження критичної температури (див. рис. 11). Крім того, було виявлено, що зміна параметра асиметрії M , впливу на загальну картину залежності $T(N)$ не має.

4. Комп'ютерний експеримент із гомогенізацією

В задачі гомогенізації важливо вибрати реалістичні початкові умови, тобто розподіл концентрацій в неоднорідному сплаві. Як зазначалось у вступі, ми пропонуємо наступний простий спосіб: проводимо процес розпаду до певної стадії, як описано вище, а в певний момент стрибком піднімаємо температуру так, щоб сплав вийшов із під купола розпаду і потрапив в область гомогенності. Очевидно, що при цьому замість продовження розпаду, сплав почне гомогенізуватись, починаючи при цьому із структури, яка сформована природнім чином на стадії розпаду. Для забезпечення гомогенізації, нами було стрибкоподібно збільшено температуру з 900K до 1900K.

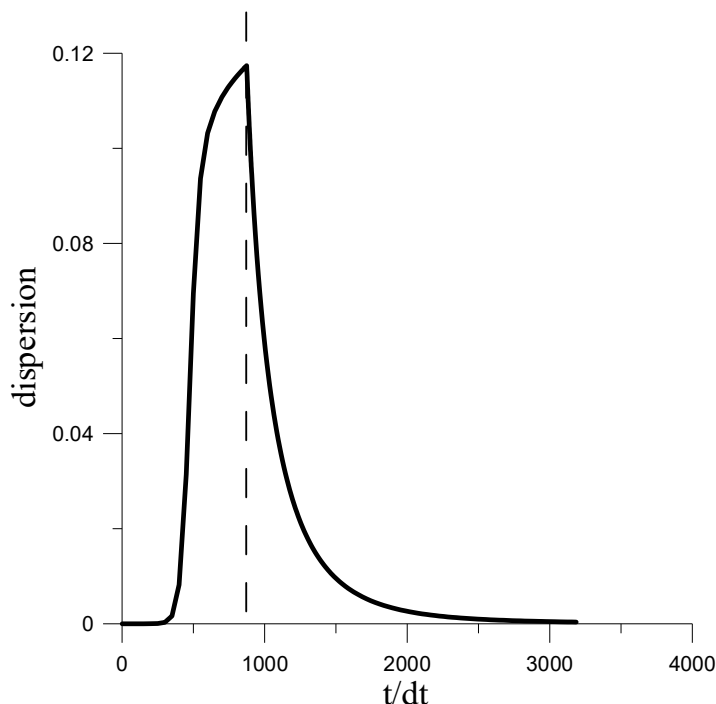


Рис. 12. Гомогенізація сплаву при $C_0 = 0.5$, $A_m = 0.25$, $M = 0$: залежність дисперсії від часу, права частина графіку (після пунктирної лінії) – момент миттєвого підвищення температури стрибкоподібного переходу до гомогенізації.

Fig. 12. Homogenization of the alloy at $C_0 = 0.5$, $A_m = 0.25$, $M = 0$: the time dependence of the dispersion, the right side of the graph (after the dotted line) – the moment of abrupt temperature increase and abrupt switching to homogenization.

При обробці чисельного експерименту ми намагались апроксимувати асимптотичну стадію гомогенізації (див. рис. 12) релаксаційним рівнянням (8):

$$\langle (\Delta C)^2 \rangle = \left(\langle (\Delta C)^2 \rangle_0 - \langle (\Delta C)^2 \rangle_{min} \right) e^{-\frac{t-t^*}{\tau}} + \langle (\Delta C)^2 \rangle_{min}, \quad (8)$$

тобто

$$\ln \frac{\left(\langle (\Delta C)^2 \rangle - \langle (\Delta C)^2 \rangle_{min} \right)}{\left(\langle (\Delta C)^2 \rangle_0 - \langle (\Delta C)^2 \rangle_{min} \right)} = -\frac{1}{\tau} (t - t^*), \quad (9)$$

де t^* – момент часу переключення від режиму розпаду до режиму гомогенізації, $\langle (\Delta C)^2 \rangle_{min}$ – дисперсія після виходу на стаціонар при заданому шумі.

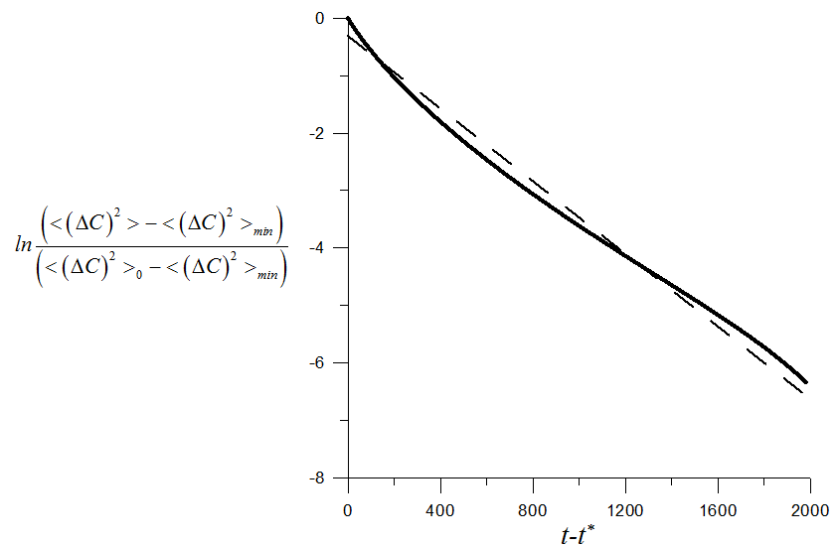


Рис. 13. Приклад часової залежності дисперсії в логарифмічному масштабі при: $C_D = 0.5, A_n = 0.25, M = 0$.

Fig. 13. An example of the time dependence of the dispersion on a logarithmic scale with: $C_D = 0.5, A_n = 0.25, M = 0$.

Отже, як і було передбачено, відбувається експоненційне спадання дисперсії до нуля. Ця залежність виявляється майже прямою (див. Рис. 13) і визначення характерного часу дифузійної гомогенізації можна оцінити як величину обернену до нахилу відповідної прямої.

5. Висновки

Продемонстрована можливість коректного опису розпаду та гомогенізації бінарних сплавів з допомогою нещодавно створеного методу SKMF. А саме:

1. При спінодальному розпаді симетричного сплаву чітко виділяється часовий інтервал, при якому характерна довжина неоднорідності залишається майже сталою («каркас»), а дисперсія наростає за експоненційним законом. Аналогічний висновок можна зробити і для асиметричного сплаву.

2. Розпад сплаву в метастабільній області характеризується затримкою утворення другого піку розчину, що свідчить про наявність інкубаційного періоду зародкоутворення.

3. Підтверджено існування розмірного ефекту, а саме, помітне пониження куполу розпаду при зменшенні розмірів системи.

4. Запропонована проста схема одночасного спостереження розпаду та гомогенізації на різних стадіях процесу за рахунок стрибкоподібного підвищення температури, яке перетворює сплав, що розпадається у сплав, що гомогенізується.

5. Зменшення дисперсії при гомогенізації підкоряється експоненційному закону.

Таким чином, запропонований нещодавно метод СКМФ може бути корисним не лише для наукових досліджень, але і для приведення практичних та лабораторних робіт з комп'ютерного моделювання матеріалів.

Список використаної літератури:

1. Slezov V. V., Sagalovich V. V. Diffusive decomposition of solid solutions / V. V. Slezov, V. V. Sagalovich // *Soviet Physics Uspekhi*. – 1987. – Vol. 30(1). – P. 23.
2. Slezov V. V. Kinetics of first order phase transitions / V. V. Slezov. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 429 p.
3. Avila-Davila E. O., Lopez-Hirata V. M., Saucedo-Muñoz M. L. Application of Phase-Field Method to the Analysis of Phase Decomposition of Alloys / E. O. Avila-Davila, V. M. Lopez-Hirata, M. L. Saucedo-Muñoz // *Modeling and Simulation in Engineering Sciences*. – 2016. InTech.
4. Jablonski P. D., Hawk J. A. Homogenizing advanced alloys: thermodynamic and kinetic simulations followed by experimental results / P. D. Jablonski, J. A. Hawk // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – Vol. 26(1). – P. 4-13.
5. Gusak A. M., Zhusov V. V., Mokrov A. P. Mathematical simulation of the initial stage of pre-diffusion homogenization in sintering of a powder mixture / A. M. Gusak, V. V. Zhusov, A. P. Mokrov // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1989. – Vol. 28(8). – P. 623-626.
6. Gusak A. M., Lucenko G. V. Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures – one more model / A. M. Gusak, G. V. Lucenko // *Acta materialia*. – 1998 – Vol. 46(10). – P. 3343-3353.
7. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalcuk V., Tomán J., Gajdics B., Gusak A. Stochastic kinetic mean field model / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalcuk, J. Tomán, B. Gajdics, A. Gusak // *Computer Physics Communications*. – 2016. – Vol. 204. – P. 31.
8. A. I. Rusanov. Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen / Rusanov A. I. – Berlin: AkademieVerlag, 1978.
10. Schmelzer J., Schweitzer F., *Phys. Chem. (Leipzig)*. – 1985. – Vol. 266. – P. 943; 1989. – Vol. 270. – P. 5; 1990. – Vol. 271. – P. 565.
11. Schmelzer J. W., Abyzov A. S. Comments on the thermodynamic analysis of nucleation in confined space / J. W. Schmelzer, A. S. Abyzov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – Vol. 384. – P. 2-7.
12. Shirinyan A. S., Gusak A. M. Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A. S. Shirinyan, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2004. – Vol. 84(6). – P. 579-593.
13. Gusak A. M., Kovalchuk A. O., Straumal B. B. Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles / A. M. Gusak, A. O. Kovalchuk, B. B. Straumal // *Philosophical Magazine*. – 2013. – Vol. 93(14). – P. 1677-1689.
14. Martin G. Atomic mobility in Cahn's diffusion model / G. Martin // *Physical Review B*. – 1990. – Vol. 41 (4). – P. 2279.
15. Erdélyi Z., Beke D. L., Nemes P., Langer G. A. On the range of validity of the continuum approach for nonlinear diffusional mixing of multilayers / Z. Erdélyi, D. L. Beke, P. Nemes, G. A. Langer // *Philosophical Magazine A*. – 1999. – Vol. 79(8). – P. 1757-1768.
16. Erdélyi Z., Szabó I. A., Beke D. L. Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys / Z. Erdélyi, I. A. Szabó, D. L. Beke // *Physical review letters*. – 2002. – Vol. 89(16). – P. 165901.
17. Csik A., Langer G. A., Beke D. L., Erdélyi Z., Menyhard M., Sulyok A. Interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique / A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, Z. Erdélyi, M. Menyhard, A. Sulyok // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 89(1). – P. 804-806.

18. Erdélyi Z., Katona G. L., Beke D. L. Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility / Z. Erdélyi, G. L. Katona, D. L. Beke // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69(11). – P. 113407.
19. Beke D. L., Erdélyi Z. Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale / D. L. Beke, Z. Erdélyi // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73(3). – P.035426.
20. Erdélyi Z., Beke D. L., Taranovsky A. Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions / Z. Erdélyi, D. L. Beke, A. Taranovsky // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92(13). – P. 133110.
21. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion / N. V. Storozhuk, K. V. Sopiga, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2013. – Vol. 93(16). – P. 1999-2012.
22. Stochastic Kinetic Mean-Field. Електронний ресурс: <http://skmf.eu/>
23. Bezpalcuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method / V. M. Bezpalcuk, R. Kozubski, A. M. Gusak // *Prog. Phys. Met.* – 2017. – Vol. 18(3). – P. 205.
24. Bezpalcuk V., Kozubski R., Pasichnyy M., Gusak A. Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo / V. Bezpalcuk, R. Kozubski, M. Pasichnyy, A. Gusak // *Defect and Diffusion Forum*. – 2018. – Vol. 383. – P. 59-65.
25. Безпальчук В. М., Пасічний М. О., Гусак А. М. Застосування стохастичного кінетичного середньопольового (SKMF) методу до впорядкування атомів заміщення в макро-та нанорозмірних ГЦК-ґратницях / В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2016. — Т. 38(9). — С. 1135-1144.
26. Безпальчук В. М., Русенко Д. С., Гусак А. М. Вплив проміжного нанопрошарку на кінетику фазоутворення та впорядкування в тонких плівках — моделювання середньопольовою кінетичною методою / В. М. Безпальчук, Д. С. Русенко, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2017. — Т. 39(7). — С. 865-879.
27. Gusak Andriy, Zaporozhets Tetiana. Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited – Frequency Noise Approach versus Monte Carlo / A. Gusak, T. Zaporozhets // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2018. – Vol. 40 (11). – P. 1415-1435.

References:

1. Slezov V. V., Sagalovich V. V. (1987). Diffusive decomposition of solid solutions. *Soviet Physics Uspekhi*, 30(1), 23.
2. Slezov V. V. (2009). *Kinetics of first order phase transitions*. New Jersey: John Wiley & Sons.
3. Avila-Davila E. O., Lopez-Hirata V. M., Saucedo-Muñoz M. L. (2016). Application of Phase-Field Method to the Analysis of Phase Decomposition of Alloys. *Modeling and Simulation in Engineering Sciences*. InTech.
4. Jablonski P. D., Hawk J. A. (2017). Homogenizing advanced alloys: thermodynamic and kinetic simulations followed by experimental results. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(1), 4-13.
5. Gusak A. M., Zhusov V. V., Mokrov A. P. (1989). Mathematical simulation of the initial stage of pre-diffusion homogenization in sintering of a powder mixture. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28(8), 623-626.

6. Gusak A. M., Lucenko G. V. (1998). Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures – one more model. *Acta materialia*, 46(10), 3343.
7. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpachuk V., Tomán J., Gajdics B., Gusak A. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31.
8. A. I. Rusanov. (1978). *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*. Berlin: AkademieVerlag.
9. Schmelzer J., Schweitzer F. *Phys. Chem. (Leipzig)*. (1985) 266, 943; (1989) 270, 5; (1990) 271, 565.
10. Schmelzer J. W., Abyzov A. S. (2014). Comments on the thermodynamic analysis of nucleation in confined space. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 384, 2.
11. Shirinyan A. S., Gusak A. M. (2004). Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Philosophical Magazine*, 84(6), 579.
12. Gusak A. M., Kovalchuk A. O., Straumal B. B. (2013). Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles. *Philosophical Magazine*. 93(14), 1677-1689.
13. Martin G. (1990). Atomic mobility in Cahn's diffusion model. *Physical Review B*. 41(4), 2279.
14. Erdélyi Z., Beke D. L., Nemes P., Langer G. A. (1999). On the range of validity of the continuum approach for nonlinear diffusional mixing of multilayers. *Philosophical Magazine A*, 79(8), 1757.
15. Erdélyi Z., Szabó I. A., Beke D. L. (2002). Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys. *Physical review letters*, 89(16), 165901.
16. Csik A., Langer G. A., Beke D. L., Erdélyi Z., Menyhard M., Sulyok A. (2001). Interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique. *Journal of Applied Physics*, 89(1), 804.
17. Erdélyi Z., Katona G. L., Beke D. L. (2004). Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility. *Physical Review B*, 69(11), 113407.
18. Beke D. L., Erdélyi Z. (2006). Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale, *Physical Review B*, 73(3), 035426.
19. Erdélyi Z., Beke D. L., Taranovskyy A. (2008). Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. *Applied Physics Letters*, 92(13), 133110.
20. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999.
21. Stochastic Kinetic Mean-Field. Electronic resource: <http://skmf.eu/>
22. Bezpachuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Prog. Phys. Met.*, 18(3), 205.
23. Bezpachuk V., Kozubski R., Pasichnyy M., Gusak A. (2018). Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. *Defect and Diffusion Forum*, 383, 59.
24. Bezpachuk V., Pasichnyy M., Gusak A. (2016). Application of a Stochastic Kinetic Mean Field (SKMF) Method to Ordering Substitutional Atoms in Macro- and Nanosize F.C.C. Lattices. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 38(9), 1135.
25. Bezpachuk V., Rusenko D., Gusak A. (2017). Influence of the Intermediate Nanointerlayer on a Kinetics of Phase Formation and Ordering in Thin Films – Mean-

- Field Kinetic Simulation. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 39(7), 865.
26. Gusak Andriy, Zaporozhets Tetiana. (2018). Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited – Frequency Noise Approach versus Monte Carlo / A. Gusak, T. Zaporozhets // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 40 (11), 1415.

O. M. Melnichenko

Master of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

N. V. Storozhuk

Candidate of physical and mathematical sciences,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nadushenka@ukr.net

T.V. Zaporozhets

Doctor of physics and mathematics, professor,
Head of the teaching and methodical department, The Bohdan Khmelnytsky National
University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
zaptet@ukr.net

A. M. Gusak

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,
Honored Worker of Science and Technology of Ukraine
Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Physics, Department of Physics of
Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
amgusak@ukr.net

**MODELING OF THE KINETICS OF THE ALLOYS DECOMPOSITION AND
HOMOGENIZATION BY THE MEAN- FIELD METHOD**

Summary. *The recently developed stochastic kinetic method of the mean-field (stochastic modification of the well-known KMF method) is applied:*

- *to simulate all stages of decomposition,*
- *to study the dependence of the decomposition kinetics on the asymmetry of interactions and diffusion,*
- *to study the size effects in the decomposition of nanoparticles,*
- *to model the late stages of alloy homogenization.*

The possibility of reasonable description of the decomposition and homogenization in binary alloys by the SKMF method has been demonstrated. Namely:

1. Kinetics of spinodal decomposition of the symmetric and asymmetric alloys is studied in details: the time interval is clearly distinguished, during which the characteristic length of the heterogeneity is almost constant (structural "framework"), and the dispersion increases according to the exponential law.

2. Decomposition of the metastable alloy is characterized by a delay of the second peak formation. It corresponds to the incubation period of nucleation.

3. The existence of the size effect was confirmed. Namely, the decomposition cupola becomes lower and narrower with a decrease the system size.

4. Simple scheme for the simultaneous observation of decomposition and homogenization at the different stages of the process was suggested. This is provided by an abrupt increase of temperature, which turns the decomposing alloy into a homogenizing alloy.

5. Dispersion at the late stage of homogenization decreases exponentially with time.

Thus, the SKMF method is useful not only for research, but, as well, can be used at practical and laboratory works in the course of computational materials science.

Keywords: diffusion, solid solution, decomposition, homogenization, stochastic kinetic mean-field method.

Одержано редакцією 27.09.2018

Прийнято до друку 29.12.2018