

Ляшенко Ю.О., Морозович В.В., Ляшенко О.Ю.

## РОЗРАХУНОК ЕФЕКТИВНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИФУЗІЇ В НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ДВОХФАЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*У роботі розроблено методику та проведено розрахунки ефективних коефіцієнтів дифузії в двофазних дифузійних парах. Моделювання проведено в трьохвимірних зразках з використанням решіткового методу Монте-Карло (LMC - Lattice Monte Carlo) для розрахунку дифузійного перерозподілу частинок. Результати розрахунків дозволили встановити та співставити залежності ефективних коефіцієнтів дифузії в наноструктурованих двофазних системах від об'ємної частки фаз. Розрахунки проведено за розгляду паралельного, послідовного та комбінованих способів з'єднання фаз в двофазних зонах різної морфології.*

**Ключові слова:** дифузія, двофазна система, ефективний коефіцієнт дифузії, Монте-Карло, морфологія двофазної зони.

### 1. Вступ

Одним із способів математичного опису дифузії є використання рівнянь дифузії, що складені на основі континуальної теорії, в яких не враховується атомна будова речовини. В основі дифузії в кристалах лежить атомний процес, при якому кожен атом здійснює випадкові блукання. Крім того, в реальних системах часто спостерігаються явища, що зв'язані з просторовою та енергетичною неоднорідністю, які важко врахувати за допомогою кінетичних рівнянь. Незважаючи на велику кількість експериментальних даних, теоретичні методи, що застосовуються для опису такого роду нерівноважних систем, в даний час розроблені недостатньо. За допомогою прямого моделювання методом Монте-Карло можна дослідити особливості процесу дифузії на атомному рівні і включити в модель найскладніші стадії, які неможливо описати за допомогою диференціальних рівнянь [1].

Різні технічні матеріали мають неоднорідну структуру із суттєво різною дифузійною кінетикою в їх підсистемах. Визначити ефективні коефіцієнти дифузії в таких матеріалах можна шляхом розгляду нанокристалічних матеріалів [2-3]. У нанокристалічних матеріалів [4, 5] об'ємні частки зерен (кристалітів) і некогерентних або когерентних міжфазних прошарків (інтерфейсів), що утворюються між ними (наприклад, міжзеренні аморфні прошарки) стають співрозмірними. Структуруванням нанокристалічних матеріалів можна пояснити великий розкид дифузійних даних, отриманих без врахування певних кінетичних особливостей в ієрархічних мікроструктурах [6]. Белова і Марч [2, 3, 7] отримали залежності для ефективної проникності наноструктурованих матеріалів в випадку коли зерна однієї фази оточені прошарками аморфної фази.

У даній роботі поставлена задача описати дифузійний перерозподіл атомів всередині двофазної наноструктурованої системи. Решітковий метод Монте-Карло (Lattice Monte Carlo - LMC) використано для визначення ефективних коефіцієнтів дифузії в наноструктурованих двофазних системах з різними типами морфологічної будови двофазної зони.

## 2. Особливості моделі

Опишемо Монте-Карло модель дифузії в трьохвимірному просторі в випадку бінарної двофазної дифузійної пари. Для цього використаємо метод LMC [2, 3, 7] для розрахунку дифузійного перерозподілу частинок, що імітують випадкові блукання незалежних мічених атомів.

Розглянемо випадок, коли самодифузія ізольованих частинок відбувається в простій кубічній ґратці. В моделі використовується паралелепіпед з розмірами  $X \times Y \times Z : 1000 \times 100 \times 100$  вузлів ґратки. В нашій моделі частинки займають вузли ґратки одної з двох фаз: високопровідної фази (фаза 1) та дифузійно низькопровідної фази (фаза 2). Стартове положення кожної дифундууючої міченої частинки генерується випадковим чином в певній центральній по вісі  $X$  області зразка. Розміри цієї області вибираються відповідно до об'ємних часток фаз. У той час як розміри зразка по вісі  $x$  (в напрямку дифузії) є фіксованими, для інших напрямків застосовано періодичні граничні умови.

Розглядувана система еволюціонує в часі згідно моделі випадкових блукань, коли напрямок стрибка вибирається випадковим чином (в нашому випадку кількість напрямків 6, так як використовується проста кубічна ґратка). Кожна частинка блукає незалежно від всіх інших. Так як в моделі випадкових блукань не враховується зміна енергії взаємодії між частинками системи, то кожна конфігурація має одну і ту ж енергію (що відповідає термодинамічній моделі ідеального твердого розчину). Відповідно, частота стрибків пробних частинок не залежить від типу атома бінарної системи, а лише залежить від того в якій з фаз знаходиться пробна частинка і чи намагається вона перетнути межу фаз.

В розглядуваному нами випадку два коефіцієнти дифузії  $D_1$  і  $D_2 \ll D_1$  відповідають двом різним частотам стрибків за одиницю часу  $\Gamma_1$  та  $\Gamma_2 \ll \Gamma_1$  по вузлах ґратки фази 1 та фази 2 відповідно. Напрямок зміщення пробної частинки вибирається відповідно до частоти  $\Gamma_i$ . Для цього генерується випадкова величина  $0 \leq r \leq 1$  і вводяться підінтервали для реалізації одного з  $\Gamma_i$ . Якщо  $r$  більше, ніж  $\sum_{i=1}^6 \Gamma_i$  то зміщення пробної частинки не реалізується. Якщо пробна частинка намагається перетнути межу з фази 1 в фазу 2, то це відбувається з частотою  $\Gamma_1$ . Відповідно, зворотний стрибок (з фази 2 в фазу 1) також повинен відбуватися з частотою  $\Gamma_1$  для забезпечення принципу локальної рівноваги [7]. Таким чином, під час розрахунків за кроком робляться поправки у вектор зміщення частинки відносно її початкового положення  $R_x$ . Ефективний коефіцієнт дифузії залежить від середнього квадрата зміщення пробних частинок вздовж осі  $X$  та визначається виразом

$$D_x^{eff} = \frac{\langle X^2 \rangle}{N},$$

де  $\langle X^2 \rangle$  - модуль середньо-квадратичного зміщення вздовж вісі  $X$ ,  $N$  - кількість частинок.

Морфологічна структура двофазного зразка в випадку паралельного і послідовного з'єднання фаз досягалася шляхом почергового розміщення плоских прошарків одної і другої фази. Приймалося, що фаза не може складатися менше ніж з двох прошарків. Для забезпечення заданої об'ємної частки фаз в двофазній зоні змінювалася кількість прошарків другої фази між прошарками першої фази. Для формування двофазних структур з великими значеннями об'ємних часток фаз збільшувалася товщина прошарків цієї фази і відповідно зменшувалася товщина прошарків другої фази між ними. Аналогічно задається розміщення включень кубиків

одної фази в матрицю іншої фази. При цьому мінімальні розміри кубиків приймалися  $5 \times 5 \times 5$  міжвузлових відстаней. Об'ємна частка фаз залежала від кількості прошарків матричної фази між кубиками. Для формування структури з об'ємною часткою фаз більше 90% задавався один великий куб фази включення певного розміру в центральній частині матриці іншої фази.

### 3. Результати моделювання

В розрахунках було прийнято значення  $\Gamma_1 = 1$  і  $\Gamma_2 = 0,001$  (це означає, що відношення коефіцієнтів дифузії  $D_1 / D_2 = 1000$ ). За одиницю часу в нашій моделі береться один Монте-Карло крок (МКК), тобто одна спроба стрибка частинки. Процес блукання частинки триває протягом  $10^4$  спроб переходу між вузлами. За допомогою усереднення по ансамблю  $N = 10^6$  частинок обраховується ефективний коефіцієнт дифузії в двофазних структурах з різною морфологією двофазної зони.

Двофазна структура складається з областей фази 1 і фази 2 відповідно до моделі з'єднання фаз (паралельне чи послідовне з'єднання прошарків фаз, кубики одної фази в матриці іншої) з забезпеченням заданої об'ємної частки фаз вздовж зразка.

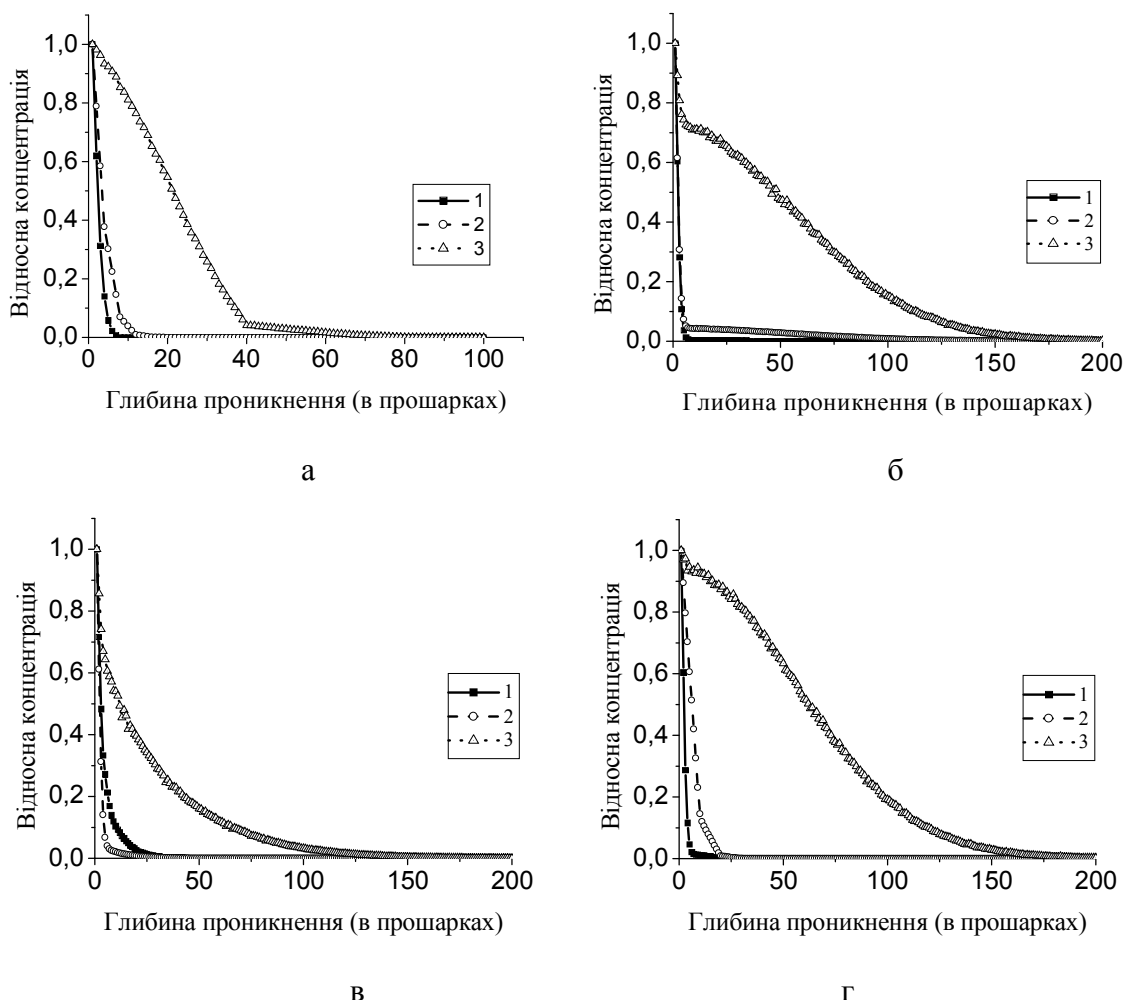


Рис. 1. Концентраційні розподіли мічених атомів вздовж вісі  $x$  за об'ємних часток фаз: 0,05 (1); 0,5 (2); 0,95 (3) в моделях: а – послідовного; б – паралельного з'єднання фаз; в – кубиків низькопровідної фази оточених високопровідною матрицею; г – кубиків високопровідної фази оточених низькопровідною матрицею.

В результаті модельних розрахунків встановлено, що при застосуванні паралельного з'єднання фаз висока дифузійна провідність (залежність 1 на рис. 2) виникає уже при незначних включеннях високопровідної фази в матрицю низькопровідної. За послідовного з'єднання фаз (залежність 2 на рис. 2) висока провідність двофазного середовища настає за значної об'ємної частки високопровідної фази. В моделі, коли кубики низькопровідної фази включені в матрицю високопровідної фази (залежність 3 на рис. 2) висока дифузійна провідність настає також за достатньо малих об'ємних часток низькопровідної фази, що є подібним до моделі паралельного з'єднання фаз. Але відповідна залежність ефективного коефіцієнта дифузії проходить нижче залежності для паралельного з'єднання фаз. Відповідно, система, що містить високопровідні кубики в низькопровідній матриці (залежність 4 на рис. 2), має провідність, трохи вищу ніж ефективна провідність при послідовному з'єднанні фаз. При цьому найширша вилка (за одного і того ж значення об'ємної частки фази) існує між ефективними коефіцієнтами дифузії за паралельного і послідовного з'єднання фаз. Відповідно, між двома системами кубиків зазначена вилка вужча.

Було проведено також моделювання дифузії частинок в неоднорідному за структурою двофазному зразку. Цей модельний зразок складається наполовину (по вісі  $x$ ) з включень високопровідних кубиків у низькопровідній фазі та наполовину з включень низькопровідних кубиків у високопровідній фазі. При цьому об'ємні частки фази 1 в лівій і правій частинах зразка були однаковими. Частинки дифундували з області контакту лівої і правої частин зразка. З залежності 5 на рис. 4 видно, що ефективний коефіцієнт дифузії в випадку неоднорідної двофазної зони приймає проміжні значення між значеннями двох гілок 3 і 4 однорідних розподілів кубиків в відповідних матрицях.

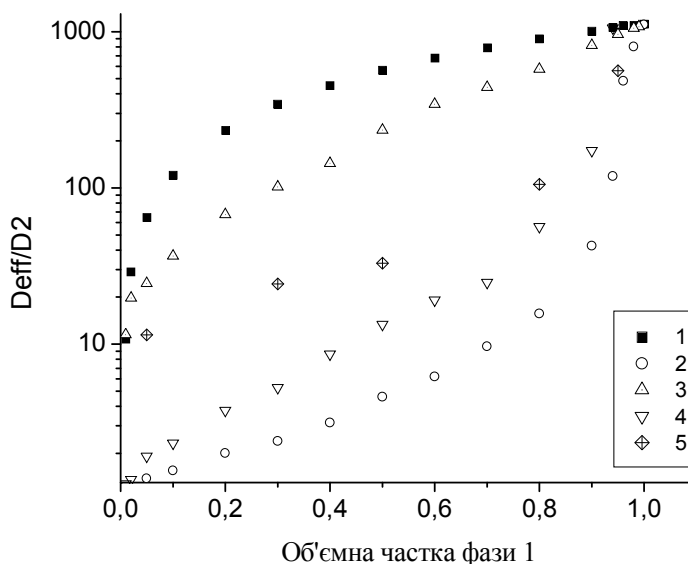


Рис. 2. Залежність ефективного коефіцієнта дифузії від морфологічної будови структури двофазної зони та об'ємної частки фази 1: паралельне з'єднання фаз (1); послідовне з'єднання фаз (2); включення низькопровідних кубиків у високопровідну матрицю (3); включення високопровідних кубиків у низькопровідну матрицю (4); комбінована модель (5).

### Висновки

У роботі описано решітковий Монте-Карло метод розрахунку ефективних коефіцієнтів дифузії в двофазних середовищах. В результаті розрахунків встановлено залежності ефективного коефіцієнта дифузії від об'ємних часток фаз в двофазній зоні. Розрахунки показали, що в випадку паралельного з'єднання фаз уже за незначної об'ємної частки високопровідної фази між прошарками низькопровідної фази загальна ефективна провідність двофазної системи наближається до провідності високопровідної фази. Навпаки, за послідовного з'єднання фаз висока провідність двофазної зони відбувається за досить значної об'ємної частки високопровідної фази. Моделі регулярного однорідного розміщення кубиків одної фази в матриці іншої проявляють більш усереднену поведінку і відповідні вилки між ефективними дифузійними провідностями є вужчими, ніж в випадку розгляду паралельного і послідовного з'єднання фаз. Залежність ефективної дифузійної провідності в випадку системи, що наполовину складається з системи різнопровідних кубиків в протилежнопровідних матрицях проходить найбільш усереднено між зазначеними вище вилками ефективних провідностей.

### Список використаної літератури:

1. Gusak A. M. Diffusion-controlled solid state reactions / A. M. Gusak, Yu. A. Lyashenko, S. V. Kornienko, T. V. Zaporozhets, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010. – 498 p.
2. Belova I. V. Addressing phenomenological diffusion problems with the lattice Monte Carlo method / I. V. Belova, G. E. Murch // Defect and Diffusion Forum. – 2004. – Vol. 79. – P. 218–220.
3. Murch G. E. The lattice model for addressing phenomenological diffusion problems associated with grain boundaries / I. V. Belova, G. E. Murch // Philosophical magazine. – 2004. – Vol. 84. – P. 17–27.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta Mater. – 2000. – № 48. – P. 1–29.
5. Koch C. Structural nanocrystalline materials: an overview / C. Koch // J Mater Sci. – 2007 – № 42. – P. 1403–1414.
6. Дівінський С. В. Закономірності дифузії в інтерметалідах та сплавах на основі перехідних металів: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.13 “Фізика металів” / С. В. Дівінський. – К., 2006. – 34 с.
7. Belova I. V. Diffusion fundamentals / I. V. Belova and G. E. Murch, T. Fiedler and A. Ochsner // Defect and Diffusion Forum. – 2007 – № 4. – P. 15 – 21.
8. Allnatt A. R. Diffusion kinetics in dilute binary alloys with the h.c.p. crystal structure / A. R. Allnatt, I. V. Belova, G. E. Murch // Phil. Mag. A. – 2014. – Vol. 94, № 22. – P. 2487–2504.

### References

1. Gusak A. M., Lyashenko Yu. A., Kornienko S. V., Zaporozhets T. V., Pasichnyy M. O., Shirinyan S. V. (2010) *Diffusion-Controlled solid state reactions*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 498 p.
2. Belova I. V., Murch G. E. (2004) Addressing phenomenological diffusion problems with the lattice Monte Carlo method. *Defect and Diffusion Forum*, 79, 218-220.
3. Belova I. V., Murch G. E. (2004) The lattice model for addressing phenomenological diffusion problems associated with grain boundaries. *Philosophical magazine*, 84, 17-26.
4. Gleiter H. (2000) Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.*, 48, 1-29.

5. Koch C. (2007) Structural nanocrystalline materials: an overview. *J Mater Sci.*, 42, 1403-1414.
6. Divinsky S. V. (2006). *Patterns of diffusion in intermetallic and alloys based on transition metals* (Doctoral thesis, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine).
7. Belova I. V., Murch G. E., Fiedler T., Ochsner A. (2007) Diffusion fundamentals. *Defect and Diffusion Forum.*, 4, 15-21.
8. Allnatt A. R., Belova I. V., Murch G. E. (2014). Diffusion kinetics in dilute binary alloys with the h.c.p. crystal structure. *Phil. Mag. A.*, 94(22), 2487-2504.

**Summary.** *Yu.O. Lyashenko, V.V. Morozovych, O. Yu. Liashenko Calculation of the effective diffusion coefficients in the nanostructured twophase media by Monte-Carlo method. Various functional materials have inhomogeneous structure with essentially different diffusion kinetics in their subsystems. The importance of determining the effective diffusivity may be crucial while considering nanocrystalline materials. In nanocrystalline materials volume fractions of grains (crystallites) and interfaces, which are formed between these grains are comparable, so the effective diffusivities of inhomogeneous media depend on diffusivities of each phases in the arbitrary proportion.*

*The Lattice Monte Carlo method was used to calculate the effective diffusivity in the nanostructured systems, which consist of two-phase zones with different morphology. Our Monte Carlo calculations show that the effective diffusion coefficient depends on the volume fraction of phases in the two-phase zone and on the morphological type of the two-phase structure. It was shown that the effective diffusivity depends on whether a highly or lowly permeable phase is incorporated into the matrix of another phase. It enables to obtain the fork-like interval for the effective diffusivities between branches corresponding to the parallel and serial phase connections and between branches corresponding to the configurations, in which particles of one phase are incorporated in the matrix of another phase. It was also shown that for the inhomogeneous two-phase zone the effective diffusion coefficient has intermediate value at any volume fraction of phases.*

**Keywords:** diffusion, two-phase system, effective diffusivity, Monte Carlo simulation, morphology of the two-phase zone.

Одержано редакцією 20.09.2015

Прийнято до друку 21.11.2015