

ORCID: 0000-0002-8951-2058

А. В. Тітова

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, 18031, б-р Шевченка, 81, м. Черкаси, Україна
titova.anastasiya@vu.cdu.edu.ua

DOI: 10.31651/2076-5851-2023-81-100

PACS: 66.30.-h, 07.05.Tr, 64.70.D-

УЗАГАЛЬНЕННЯ МЕТОДУ SKMF НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ СПЛАВІВ

Мета роботи: сформулювати базові ідеї узагальненого методу SKMF (GSKMF) та його застосування до проблеми кристалізації сплавів.

Методика: речовина у нашій моделі представлена у вигляді комірок фазового поля, що відповідають коміркам Вігнера-Зейтца кристалічної ґратки ГЦК; в обох станах, і в рідкому, і у твердому, на одну комірку в середньому припадає один атом, а відмінність між станами полягає у різних значеннях параметра кристалічного порядку комірки (<0.5 для твердого і >0.5 для рідкого стану), від якого залежать, зокрема, і енергії міжатомної взаємодії.

Результати. Нами було розроблено узагальнений стохастичний кінетичний метод середнього поля (GSKMF) та застосовано його до простих випадків ізотермічної однорідної і неоднорідної кристалізації та неізотермічної неоднорідної кристалізації. Результати моделювання було порівняно з експериментальними даними і даними моделювання методом молекулярної динаміки, після чого було підібрано параметри моделі, які дають значення швидкості фронту кристалізації близькі до експериментальних. Вивчено можливість евтектичної кристалізації шляхом спінодального розпаду перехідного нестійкого твердого розчину.

Висновки. Розроблений метод GSKMF перевірено на випадках гомогенної та гетерогенної кристалізації однокомпонентного розплаву за сталої температури, а також з урахуванням тепла, що виділяється під час кристалізації. Було здійснено спробу застосування розробленого методу до евтектичної кристалізації бінарного розплаву, та виявлено можливість існування альтернативного механізму евтектичної кристалізації (шляхом спінодального розпаду перехідного нестійкого твердого розчину).

Ключові слова: метод фазового поля, стохастичний кінетичний метод середнього поля, параметр кристалічного порядку, дифузія, кристалізація.

1. Вступ

Стохастичний кінетичний метод середнього поля (SKMF) був розроблений для моделювання контрольованих дифузійних процесів у твердих бінарних або багатокомпонентних сплавах [1-9]. Цей метод послуговується «жорсткою решіткою» вузлів кристалічної ґратки, і лише ймовірність перебування атомів у вузлах цієї решітки змінюється у часі, що робить неможливим пряме моделювання рідини цим методом.

З іншого боку, застосовний до моделювання рідини, класичний метод фазового поля представляє речовину у вигляді комірок фазового поля, що характеризуються певною величиною параметра кристалічного порядку [10]. Цей параметр змінюється неперервно, утворюючи між рідкою і твердою фазами перехідний прошарок певної товщини, який не є ні рідким, ні твердим. Це, в свою чергу, заважає моделюванню

процесів на атомному масштабі. Пізніше цей метод було узагальнено на випадок нуклеації у переохолодженій рідині [11-12].

Ми ж, спираючись на вищезгадані підходи, пропонуємо власний спосіб моделювання переходів рідина/кристал, який буде описано далі.

2. Модель та методи

Ідею узагальненого стохастичного кінетичного методу середнього поля (GSKMF) було стисло описано у [13]. За його основу взято комбінацію двох підходів: (1) фазового поля (PF) [10] для кристалізації та (2) атомістичного стохастичного кінетичного методу середнього поля (SKMF) [1-9] для бінарних та багатокомпонентних сплавів. На відміну від звичного методу фазового поля, у якому комірки помітно більші за атомні розміри, в нашому методі це не так. А саме, комірки фазового поля у нашій моделі за розміром відповідають коміркам Вігнера-Зейтца кристалічної ґратки ГЦК. Коли параметр фазового поля наближається до стану «кристал» (тобто прямує до нуля), то центри цих комірок представляють собою вузли реальної кристалічної ґратки. В інших випадках (коли параметр фазового поля наближається до стану «рідина» (тобто прямує до одиниці), комірки просто мають атомний об'єм і ми продовжуємо рахувати, що на одну комірку припадає (в середньому) один атом, а кількість найближчих сусідів зберігається (в нашому випадку 12) – і це є одним із основних наближень моделі. При цьому взаємодія між сусідніми атомами залежить від фазового стану і представляється як суперпозиція енергій взаємодії у базових (кристалічному і рідкому) станах. Енергії парної взаємодії V_{AA} , V_{AB} , V_{BA} , та V_{BB} у нашій моделі виражаються наступним рівнянням:

$$V_{mn} = V_{mn}^s \left(1 - \frac{\varphi(i) + \varphi(i')}{2}\right) + V_{mn}^l \left(\frac{\varphi(i) + \varphi(i')}{2}\right), \quad (1)$$

де m і n – сорти атомів, що взаємодіють, i та i' – координати їхніх комірок.

Модель має в своїй основі три рівняння:

$$1) \quad \text{еволюції параметра кристалічного порядку } \varphi$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = M_{\varphi} \{ \varepsilon_{\varphi}^2 T s_{\varphi}^2 \nabla^2 \varphi - w T g'(\varphi) - p'(\varphi) (f_L(T) - f_S(T)) \}, \quad (2)$$

де $f_L(T)$, $f_S(T)$ – густини вільних енергій у чистому рідкому ($\varphi = 1$) та чистому твердому ($\varphi = 0$) стані відповідно, $\varepsilon_{\varphi}^2 = \frac{6\sqrt{2}\gamma_{A,B}\delta_{A,B}}{T_{A,B}}$, $w_{A,B} = \frac{6\sqrt{2}\gamma_{A,B}}{\delta_{A,B}T_{A,B}}$, $w(c) = (1 - c)w_A + cw_B$, $g(\varphi) = \frac{1}{4}\varphi^2(1 - \varphi)^2$ – функція з мінімумами, що відповідають стабільній або метастабільній твердій і рідкій фазі, $p(\varphi) = \varphi^3(10 - 15\varphi + 6\varphi^2)$ – функція, що відповідає розмитому інтерфейсу кристал/рідина і безперервному виділенню вільної енергії під час перетворення твердого тіла в рідину [10];

2) перерозподілу температури, що враховує тепло, яке виділяється під час кристалізації

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_t \nabla^2 T - \frac{\Delta H^{at}}{3k_B} p'(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (3)$$

де ΔH^{at} – ентальпія плавлення на атом;

3) перерозподілу концентрацій

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = - \sum_{i'=1}^{12} c_A(i) c_B(i') \Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(i')) + \sum_{i'=1}^{12} c_B(i) c_A(i') \Gamma_{AB}(A(i') \leftrightarrow B(i)). \quad (4)$$

Частоти обмінів атомів, що входять у рівняння (3) мають наступний вигляд:

$$\Gamma_{AB}(A(i) \leftrightarrow B(i')) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_A(i) + E_B(i'))}{kT(i)}\right), \quad (5)$$

де $E_A(i) = \sum_{in=1}^{12} (c_A(in)V_{AA} + c_B(in)V_{AB})$, $E_B(i') = \sum_{in'=1}^{12} (c_A(in')V_{BA} + c_B(in')V_{BB})$.

З урахуванням рівнянь (1),(5) маємо нелінійну залежність для ймовірностей перебування атомів у комірках решітки (частоти обмінів експоненційно залежать від енергій, а енергії є лінійними функціями ймовірностей).

Отож, узагальнивши метод SKMF на випадок кристалізації та доповнивши його врахуванням тепла, що виділяється під час кристалізації, ми отримали новий метод, можливості якого ми вивчали крок за кроком, аналізуючи окремі прості випадки. А саме: кристалізацію однокомпонентних розплавів та бінарних евтектичних розплавів, у яких компоненти мають однаковий тип кристалічної ґратки та додатню енергію змішування у твердому стані. Ця енергія змішування за відсутності рідкої фази давала б купол розпаду з вершиною вище температури евтектики.

3. Результати та обговорення

3.1. Ізотермічна кристалізація чистого (однокомпонентного) розплаву

У випадку ізотермічної кристалізації однокомпонентного розплаву нам потрібно розв'язати лише одне рівняння (2), взяте з моделі фазового поля [10] та застосоване до «комірки», що містить лише один вузол кристалічної ґратки.

3.1.1. Однорідний випадок

Цей випадок має теоретичний сенс, оскільки він описує рівномірне перетворення кристалізації/плавлення одночасно в загальному об'ємі без утворення та зростання зародків. Зокрема, $\nabla^2 \varphi = 0$, тому

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -M_\varphi \{wTg'(\varphi) + p'(\varphi)(f_L(T) - f_S(T))\} \quad (6)$$

Перший доданок у правій частині рівняння (6), $-M_\varphi wTg'(\varphi)$, прагне стабілізувати тверду фазу, коли $\varphi < 0.5$, і прагне стабілізувати рідку фазу, коли $\varphi > 0.5$. Другий доданок у правій частині рівняння (6), $-M_\varphi p'(\varphi)(f_L(T) - f_S(T))$ прагне перетворити рідину на тверду речовину (змістити параметр порядку до нуля) при температурах, нижчих за T_{melt} (коли $f_L(T) - f_S(T) > 0$), і прагне перетворити тверду речовину в рідину (змістити параметр порядку до 1) при температурах, вищих за T_{melt} (коли $f_L(T) - f_S(T) < 0$).

Розглянемо випадок $T < T_{melt}$ (коли $f_L(T) - f_S(T) > 0$). У цьому разі обидва доданки в правій частині рівняння (6) зміщують параметр порядку до нуля, коли $\varphi < 0.5$, але вони конкурують між собою, коли $\varphi > 0.5$. Таким чином, можна очікувати існування порогу: при $\varphi_0 < \varphi_{threshold}$ перемагає стабільна тверда фаза (термодинамічно вигідна фаза) і відбувається рівномірна кристалізація, а при $\varphi_0 > \varphi_{threshold}$ рідка фаза (менш вигідна, але метастабільна фаза) перемагає, і система залишається в рідкому стані (рис. 1).

Ми чисельно оцінили поріг $\varphi_{threshold}$ за різних температур для параметрів Cu, поданих у [10]:

- 1) за температури $T = 1250 \text{ K}$ порогове значення $\varphi_{threshold} = 0.834$;
- 2) за температури $T = 1300 \text{ K}$ порогове значення $\varphi_{threshold} = 0.742$;
- 3) за температури $T = 1350 \text{ K}$ порогове значення $\varphi_{threshold} = 0.5405$.

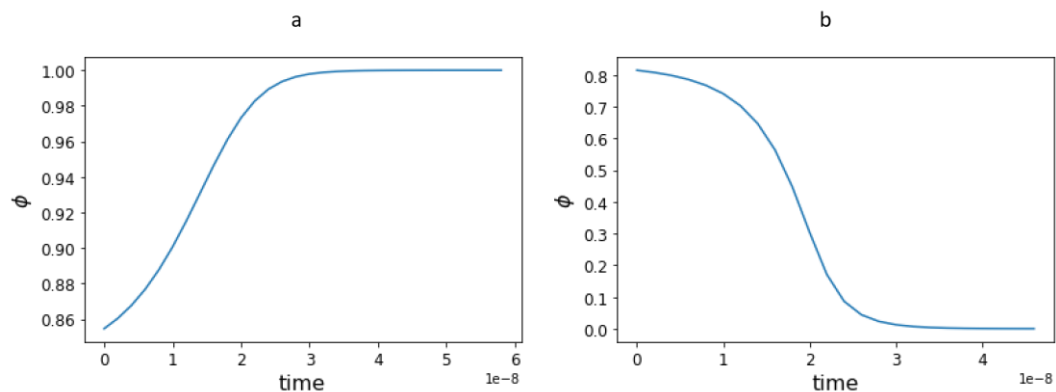


Рис.1. Типові часові залежності для параметра кристалічного порядку φ з початковою величиною (а) вищою та (б) нижчою за порогове значення.

Fig.1. Typical time dependencies for crystalline order parameter with initial magnitude (a) higher and (b) lower than the threshold value.

Оцінимо залежність порогового параметра кристалічного порядку φ від об'ємної рушійної сили кристалізації та характеристики натягу інтерфейсу w . Поріг відповідає зміні знака в правій частині рівняння (2) для випадку однорідної системи, коли $\nabla^2 \varphi = 0$:

$$wTg'(\varphi) + p'(\varphi)(f_L(T) - f_S(T)) = 0, \quad (7)$$

або

$$\frac{g'(\varphi)}{p'(\varphi)} = -\frac{(f_L(T) - f_S(T))}{wT}.$$

Враховуючи, що $p'(\varphi) = 120g(\varphi)$, отримуємо:

$$\frac{g'(\varphi)}{p'(\varphi)} = \frac{1}{60} \frac{1 - 2\varphi}{\varphi \cdot (1 - \varphi)}.$$

Тоді умова для порогового значення:

$$\frac{1 - 2\varphi^{threshold}}{\varphi^{threshold}(1 - \varphi^{threshold})} = -b,$$

де $b = 60 \frac{f_L(T) - f_S(T)}{wT}$.

Відповідне квадратне рівняння дає один розв'язок, менший за 1:

$$\varphi^{threshold} = \frac{b - 2 + \sqrt{4 + b^2}}{2b} \quad (8)$$

Можемо бачити, що теоретична залежність порогового параметра порядку від температури дуже близька до наших чисельних результатів при температурах 1250 K, 1300 K і 1350 K (рис. 2).

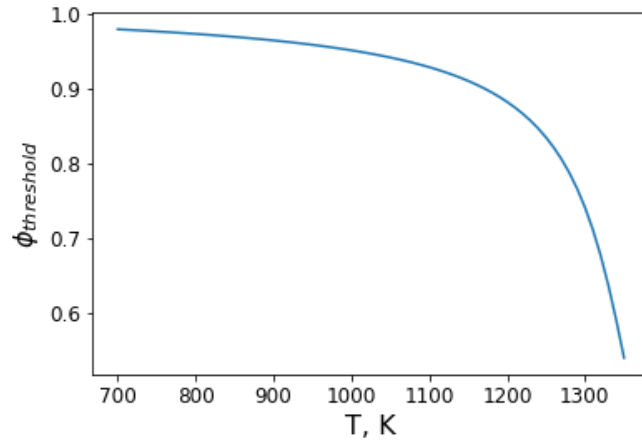


Рис.2. Порогове значення параметра порядку як функція температури для термодинамічних параметрів Cu

Fig.2. Threshold value of order parameter as a function of temperature for the thermodynamic parameters of Cu

3.1.2. Введення шуму в кінетичні рівняння для параметра кристалічного порядку

Відповідно до основної ідеї флуктуаційно-дисипаційної теореми (FDT), у кінетичне рівняння слід ввести шум параметра кристалічного порядку:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_{\phi} \{ \varepsilon_{\phi}^2 T s_{\phi}^2 \nabla^2 \phi - w T g'(\phi) - p'(\phi) (f_L(T) - f_S(T)) \} + \zeta \quad (9)$$

$$\text{Тут } \zeta = \sqrt{\frac{k_B T \cdot M_{\phi}}{dt \cdot \Omega}} \cdot \sqrt{2 \cdot \ln \frac{1}{\text{random}}} \cdot \cos(2\pi \cdot \text{random}) \quad [14].$$

У випадку переохолодження рідини шум допомагає подолати бар'єр навіть при $\phi_0 > \phi_{threshold}$.

Типову залежність середнього параметра порядку від часу під час кристалізації з шумом показано на рис.3.

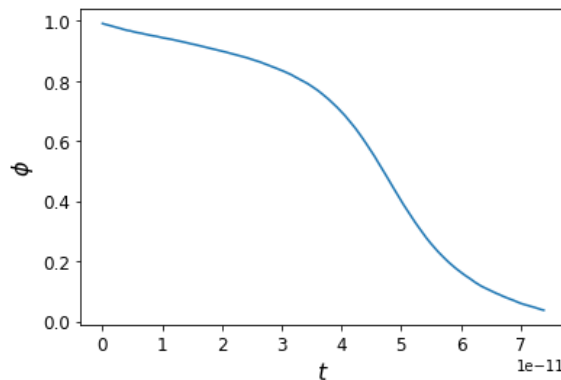


Рис.3. Типова залежність від часу параметра кристалічного порядку, усередненого по всій системі, при температурі 1100 K. Тут ми використали перенормовану рухливість $M_{\phi} = 57 \frac{\text{м}^3}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$ (підігнану під швидкість кристалізації)

замість $M_{\phi} = 0.25 \frac{\text{м}^3}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$, використаної у [10]

Fig.3. Typical time dependence of order parameter averaged over all system, at the temperature 1100 K. Here we used the renormalized mobility $M_{\phi} = 57 \frac{\text{m}^3}{\text{J} \cdot \text{s}}$ (fitted to velocity of crystallization) instead of $M_{\phi} = 0.25 \frac{\text{m}^3}{\text{J} \cdot \text{s}}$ used in [10]

Оцінімо характерний час кристалізації за різних температур. За час кристалізації приймемо час перетину усередненим параметром кристалічного порядку φ рівня 0.5. Як можна бачити з рис.4, обернений час кристалізації з шумом $\frac{1}{t_{cryst}}$ пропорційний переохолодженню ΔT .

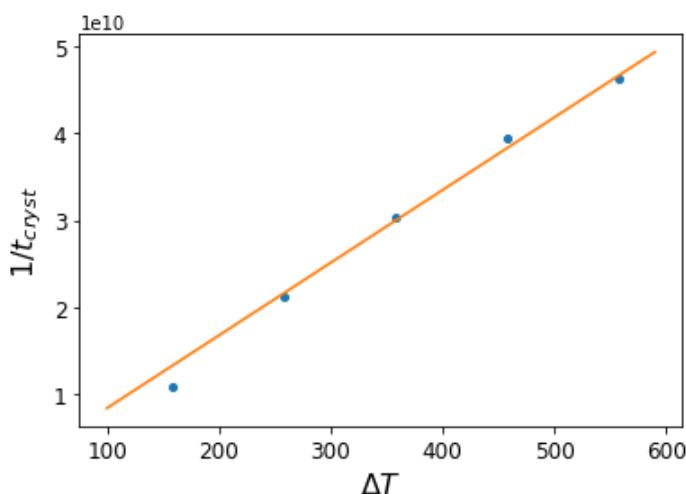


Рис.4. Залежність оберненого часу кристалізації з шумом $\frac{1}{t_{cryst}}$ від переохолодження ΔT .

Fig.4. Dependence of inverse crystallization-by-noise time $\frac{1}{t_{cryst}}$ on overcooling ΔT

3.1.3. Оцінка стаціонарного профілю $\varphi(z)$ за рівноваги фаз кристал-рідини

За температури рівноваги вільна енергія твердої та рідкої фаз однакова, а межа розділу нерухома і стабільна. Тому рівняння (2) зводиться до наступного звичайного диференціального рівняння:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{w}{\varepsilon_\varphi^2 s_\varphi^2} g'(\varphi) \quad (10)$$

У випадку плоскої поверхні розділу, перпендикулярної до осі Z, отримуємо:

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} = a g'(\varphi) = a \left(\varphi^3 - \frac{3}{2} \varphi^2 + \frac{1}{2} \varphi \right),$$

$$\text{де } a = \frac{w}{\varepsilon_\varphi^2 s_\varphi^2}.$$

Стандартний розв'язок диференціального рівняння з граничними умовами $\varphi \rightarrow 0$ при $z \rightarrow -\infty$ і $\varphi \rightarrow 1$ при $z \rightarrow +\infty$ має наступний вигляд:

$$\varphi = \frac{\exp(\sqrt{\frac{a}{2}}(z-z_0))}{1 + \exp(\sqrt{\frac{a}{2}}(z-z_0))}, \quad (11)$$

де z_0 – це «центр мас» інтерфейсу.

Таким чином, характерна напівширина дорівнює $l_{theor} = \sqrt{\frac{2}{a}}$. При обраних нами параметрах це близько 1.4 нм.

Ми перевірили цей теоретичний профіль, безпосередньо чисельно розв'язуючи рівняння (2) і наближаючи чисельний розв'язок за допомогою аналітичного рівняння (11) з різними значеннями l . Мінімальне відхилення від теоретичного профілю отримано при $l = 7$ міжплощинних відстаней, що дуже близько до l_{theor} з параметрами міді.

3.1.4. Неоднорідний випадок: нуклеація

Відповідно до класичної теорії нуклеації, критичний радіус кристалічного зародка (якщо знехтувати грануванням і вважати зародок сферичним) у рідині при фіксованому переохолодженні визначається рівнянням:

$$R_{cryt} = \frac{2\gamma}{f_L(T) - f_S(T)} \quad (12)$$

Нехай температура T переохолодженої рідкої міді становить 1200 К. Рівняння (12) дає $R_{cryt} = 2.17$ нм. Тож ми сформуваємо два сферичних зародки з радіусами 2 нм і 3 нм, надавши початковому профілю параметра кристалічного порядку ступінчастого вигляду з $\phi = 0$ всередині зародка і $\phi = 1$ у рідині (звичайно, кожен зародок спочатку мав деякий рельєф, оскільки він був побудований на основі жорсткої ГЦК решітки). Очікувано, перший (докритичний) зародок зменшився і врешті-решт зник, а другий (надкритичний) – зростав, поки не досягнув стінок симуляційної коробки. На рис.5-6 продемонстровано етапи еволюції цих двох зародків: білим кольором позначено вузли з параметром порядку $\phi < 0.5$. Насправді, видимі межі надкритичного зародка спочатку дещо звужувалися, а потім почали рости. Ймовірніше за все, це тому, що ми не врахували рівноважну ширину інтерфейсу у початкових умовах.

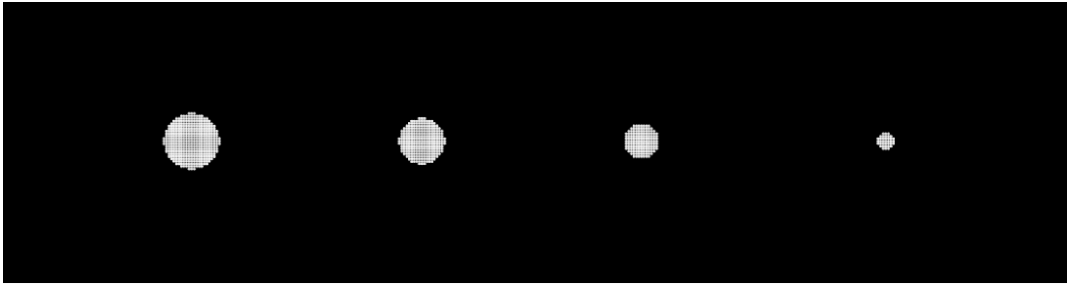


Рис.5. Зменшення та зникнення докритичного зародка
Fig. 5. Shrinkage and disappearance of the undercritical seed

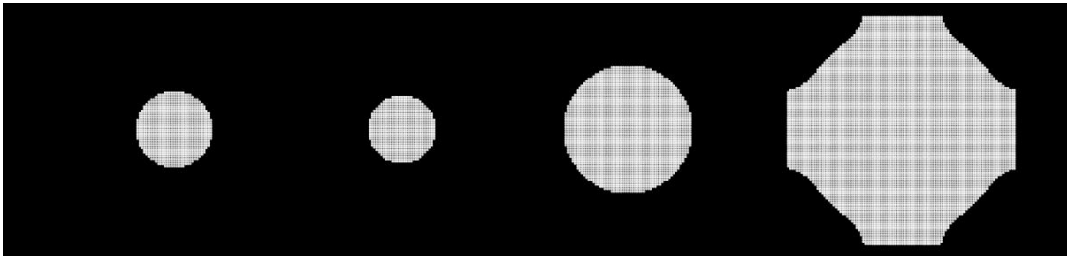


Рис.6. Ріст надкритичного зародка
Fig. 6. Growth of the overcritical seed

3.1.5. Неоднорідний випадок: швидкість кристалізації

Фіксуємо переохолодження та обираємо початковий профіль параметра порядку, що відповідає рівноважному інтерфейсу. Далі чисельно розв'язуємо рівняння (2), припускаючи, що температура є постійною в просторі та часі (наразі нехтуємо виділенням тепла через зміну параметра порядку в кінетиці кристалізації). При постійній температурі $T = 1300$ К фронт кристалізації рухається з майже постійною швидкістю 16 см/с (див. рис.7). При цьому форма профілю інтерфейсу змінюється незначно.

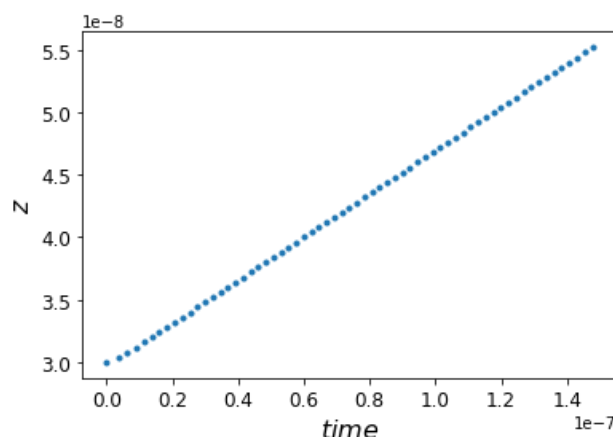


Рис.7. Кінетика руху фронту кристалізації за постійної температури 1300K і рухливості $M_\varphi = 0.25 \frac{\text{м}^3}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$, взятої з [10]

Fig.7 Kinetics of crystallization front movement at constant temperature 1300K at kinetic order parameter $M_\varphi = 0.25 \frac{\text{m}^3}{\text{J} \cdot \text{s}}$, taken from [10]

Залежність швидкості кристалізації від переохолодження виявилася майже лінійною в діапазоні переохолодження 40-150 K.

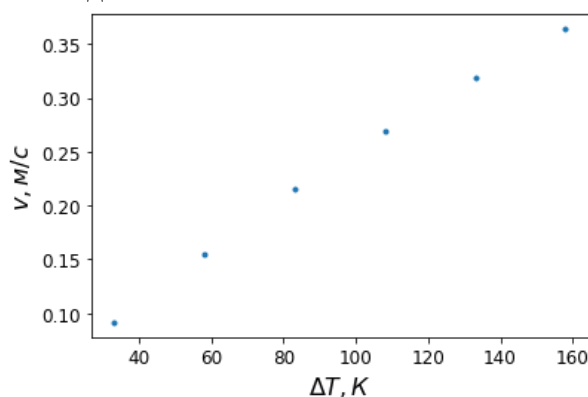


Рис.8. Залежність швидкості кристалізації від переохолодження за постійної температури 1300 K та рухливості $M_\varphi = 0.25 \frac{\text{м}^3}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$, взятої з [10]

Fig.8. The dependence of crystallization velocity on supercooling at constant temperature 1300K at kinetic order parameter $M_\varphi = 0.25 \frac{\text{m}^3}{\text{J} \cdot \text{s}}$, taken from [10]

Тепер проаналізуємо наш вибір рухливості для кінетики параметра порядку. У [15] проведено молекулярно-динамічне моделювання кристалізації міді при постійному переохолодженні в ізотермічних умовах. Ці моделювання також дають лінійну залежність швидкості фронту кристалізації від переохолодження (для відносно невеликого переохолодження менше 100 K). А саме,

$$v = \mu \Delta T = \mu (T_M - T),$$

$$\text{де } \mu = 0.46 \frac{\text{м}}{\text{с} \cdot \text{К}}.$$

Значення μ з наших даних на рис.6 становить $0.002 \frac{\text{м}}{\text{с} \cdot \text{К}}$. Це означає, що кінетичний коефіцієнт M_φ , взятий з [10], повинен бути перемасштабований. А саме, результати нашої моделі збігаються з результатами молекулярної динаміки (MD), якщо покласти $M_\varphi \approx 57 \frac{\text{м}^3}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$.

Це дійсно велике значення рухливості для параметра порядку створює нову проблему. З рівняння (2) за температури рівноваги нехтуючи членом, пропорційним $g'(\varphi)$, можна отримати дифузійне рівняння для параметра порядку з «коефіцієнтом дифузії параметра порядку» $M_\varphi \varepsilon_\varphi^2 T s_\varphi^2$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = (M_\varphi \varepsilon_\varphi^2 T s_\varphi^2) \nabla^2 \varphi$$

Оцінимо цей «коефіцієнт дифузії параметра порядку»: при $M_\varphi \approx 57 \frac{\text{м}^3}{\text{Дж} \cdot \text{с}}$, $\varepsilon_\varphi^2 \approx 10^{-12} \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{К}}$, $s_\varphi^2 = 1$, $T = 1000 \text{ K}$ він становить близько $10^{-7} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$. Це на два порядки більше, ніж типовий коефіцієнт дифузії в рідині ($10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$) і на п'ять порядків більше, ніж коефіцієнт дифузії в твердому стані ($\leq 10^{-12} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$). З іншого боку, це на два порядки менше, ніж типова теплопровідність.

Таким чином, наша задача в загальному випадку характеризується ієрархією характерних часів або, іншими словами, ієрархією швидкостей. Найшвидшим процесом є теплопровідність, дещо повільнішим – еволюція параметра порядку. Профіль концентрації змінюється ще повільніше.

За ідеєю Н. Боголюбова у випадку такої ієрархії необхідно ввести так званий скорочений опис (швидший процес описується в квазістаціонарному наближенні). Тут ми порівнюємо релаксацію параметра порядку та концентрації. У металевій системі релаксація параметра порядку відбувається швидше, ніж релаксація концентрації, тому її слід описувати у квазістаціонарному наближенні, що буде зроблено у розділі 3.4.

3.2. Неізотермічна кристалізація

3.2.1. Врахування тепловиділення і перерозподілу температури

Як правило, теплообмін і перерозподіл температури відбуваються набагато швидше, ніж рух атомів і фазові перетворення. Тому, щоб уникнути необхідності застосовувати дуже малі кроки по часу, ми можемо використовувати квазістаціонарне наближення для температури:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_t \nabla^2 T - \frac{\Delta H^{at}}{3k_b} p'(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial t} \approx 0 \quad (13a)$$

$$\nabla^2 T \approx \frac{\Delta H^{at}}{3k_b D_t} (p(\varphi_{new}) - p(\varphi)) \quad (13b)$$

Ми намагаємося чисельно розв'язати це рівняння стаціонарного стану за допомогою алгоритму типу Якобі. Перш за все, введемо різницеву форму дивергенції градієнта при фіксованій ГЦК решітці вузлів (комірок):

$$\nabla^2 T = \text{div}(\text{grad}(T)) = \frac{\oint \text{grad}(\varphi) dS}{\Omega}$$

Тоді:

$$\oint \text{grad}(\varphi) dS = \sum_{in=1}^{12} \frac{T(in) - T(i,j,k)}{a/\sqrt{2}} \Delta S_1$$

Сума тут береться по 12 найближчим сусідам центрального вузла (i, j, k).

$\Omega = 12\Omega_1$ (ΔS_1 – площа кожної грані, Ω_1 – об'єм кожної піраміди висотою $h = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ з гранню площею ΔS_1 в основі):

$$\Omega_1 = \frac{1}{3} \frac{a/\sqrt{2}}{2} \Delta S_1$$

Тоді:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{a^2} (\sum_{in=1}^{12} T(in) - 12T(i,j,k)) \quad (14)$$

Об'єднавши рівняння (14) та (13) отримуємо наступне рівняння стаціонарного стану температури:

$$T(i, j, k) = \frac{1}{12} \left\{ \sum_{in=1}^{12} T(in) - \frac{a^2 \Delta H^{at}}{3k_b D_t} (p(\varphi_{new}) - p(\varphi)) \right\} \quad (15)$$

Швидкість перерозподілу температури зазвичай набагато вища, ніж швидкість кристалізації/плавлення. Тому одночасний розв'язок кінетичних рівнянь для температури та параметра порядку буде можливим лише за дуже малих кроків у часі, продиктованих умовою $dt < \frac{a^2}{D_t}$. Отже, ми повинні використовувати наближення квазістаціонарного стану для температури та чисельно розв'язати рівняння (15) за допомогою алгоритму Якобі. Таку ітераційну процедуру слід повторювати після кожного кроку в еволюції параметра порядку. При цьому розподіл температури на попередньому кроці по часу використовується як початкова ітерація на наступному кроці.

3.2.2. Поширення плоского фронту

Тут ми враховуємо локальне нагрівання під час кристалізації. Розв'язуємо систему рівнянь для параметра порядку та температури, утримуючи температуру плавлення на рівні $-\infty$ і постійне переохолодження на рівні $+\infty$. Типові профілі параметра кристалічного порядку φ і температури T показано на рис.9.

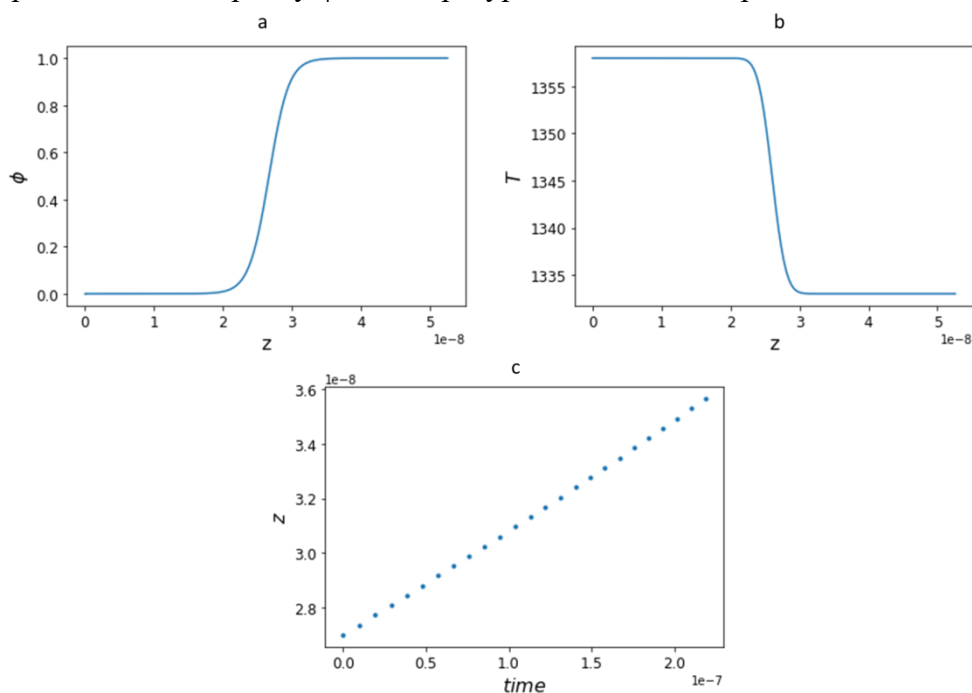


Рис.9. Кристалізація (переміщення фронту кристалізації) в неізотермічному зразку: (а) стаціонарний профіль кристалічного порядку, (б) стаціонарний профіль температури, (с) ілюстрація постійної швидкості фронту - лінійна залежність координати фронту від часу

Fig.9. Crystallization by moving crystallization front in non-isothermal sample: (a) steady profile of crystalline order, (b) - steady profile of temperature, (c) illustration of constant front velocity - linear dependence of front coordinate versus time

У цьому випадку швидкість фронту кристалізації залишається постійною в часі. Але величина цієї швидкості виявляється меншою, ніж без тепловиділення. Залежність цієї швидкості від переохолодження (рис.10) також залишається лінійною, але з меншим коефіцієнтом, ніж без тепловиділення. Ці чисельні експерименти можуть бути

корисними для оцінки оптимального значення M_ϕ у кінетичному рівнянні для параметра кристалічного порядку.

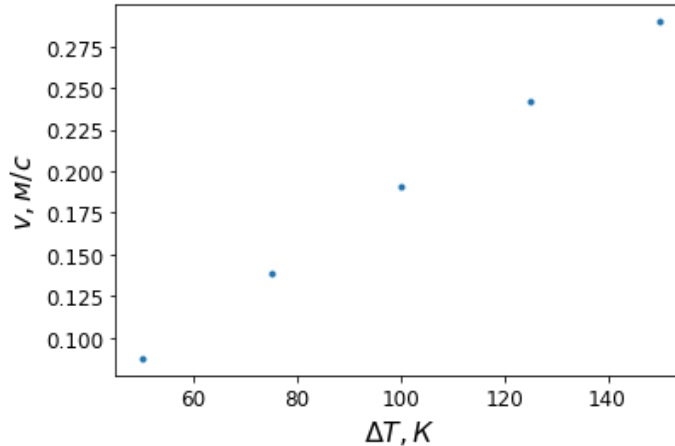


Рис.10. Лінійна залежність швидкості фронту від переохолодження в неізотермічному зразку

Fig.10. Linear dependence of front velocity on overcooling in non-isothermal sample

3.3. Побудова фазової діаграми

3.3.1. Побудова фазової діаграми прямим термодинамічним методом (спільні дотичні)

Знаючи вільні енергії як функції температури та концентрації для всіх твердих і рідких фаз, ми можемо побудувати рівноважну фазову діаграму за допомогою стандартного методу спільних дотичних. Термодинамічні властивості срібла (компонент А) і міді (компонент В) взято з [16-17].

$$V_{AA}^s = (115.3871 \cdot T - 3.30338 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 23.2782 \cdot T \cdot \ln(T) - 7234.04)/N_A$$

$$V_{BB}^s = \left(127.01565 \cdot T - 3.44749 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4.925483 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1.484066 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + \frac{42308.2}{T} - 23.55055 \cdot T \cdot \ln(T) - 7589.27 \right) / N_A$$

$$V_{AA}^l = \frac{179.8877 \cdot T - 33.35 \cdot T \cdot \ln(T) - 3370.18}{N_A}$$

$$V_{BB}^l = \frac{191.2084 \cdot T - 33.52 \cdot T \cdot \ln(T) - 2699.24}{N_A}$$

Енергії змішування для твердих і рідких бінарних сплавів, апроксимовані як лінійні функції температури, було взято з [10]:

$$E_{mix}^s = \frac{\Omega_0^s + \Omega_1^s T}{2N_A},$$

$$E_{mix}^l = \frac{\Omega_0^l + \Omega_1^l T}{2N_A}.$$

Для кожної фіксованої температури концентраційну залежність вільної енергії було взято у наближенні регулярного розчину, але з урахуванням температурної залежності енергій взаємодії.

$$g^s = (V_{AA}^s(T) \cdot c + V_{BB}^s(T) \cdot (1 - c) + 2E_{mix}^s(T) \cdot c \cdot (1 - c)) + k_B T (c \cdot \ln(c) + (1 - c) \cdot \ln(1 - c))$$

$$g^l = (V_{AA}^l(T) \cdot c + V_{BB}^l(T) \cdot (1 - c) + 2E_{mix}^l(T) \cdot c \cdot (1 - c)) + k_B T (c \cdot \ln(c) + (1 - c) \cdot \ln(1 - c))$$

$$\frac{\partial g^s}{\partial c} = (V_{AA}^s(T) - V_{BB}^s(T) + 2E_{mix}^s(T) \cdot (1 - 2c)) + k_B T \cdot \ln\left(\frac{c}{1-c}\right)$$

$$\frac{\partial g^l}{\partial c} = (V_{AA}^l(T) - V_{BB}^l(T) + 2E_{mix}^l(T) \cdot (1 - 2c)) + k_B T \cdot \ln\left(\frac{c}{1-c}\right)$$

За температур вище евтектичної, спільні дотичні та відповідні рівноважні концентрації було розраховано шляхом мінімізації наступних квадратів відхилень:

$$\Delta_L = \left(\frac{\partial g^s}{\partial c}\bigg|_{c_1} - \frac{g^l(c_2) - g^s(c_1)}{c_2 - c_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial g^l}{\partial c}\bigg|_{c_2} - \frac{g^l(c_2) - g^s(c_1)}{c_2 - c_1}\right)^2$$

$$\Delta_R = \left(\frac{\partial g^s}{\partial c}\bigg|_{c_4} - \frac{g^l(c_3) - g^s(c_2)}{c_3 - c_4}\right)^2 + \left(\frac{\partial g^l}{\partial c}\bigg|_{c_3} - \frac{g^l(c_3) - g^s(c_2)}{c_3 - c_4}\right)^2$$

Мінімальним значенням даних відхилень відповідають концентрації рівноважних рідин α і β (рис.11).

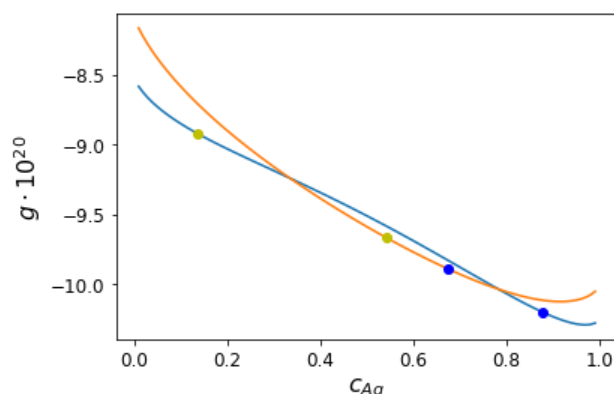


Рис. 11. Побудова спільних дотичних для температури вище евтектики ($T = 1075$ K). Жовті точки відповідають рівновазі між твердим розчином на основі срібла та рідким розчином, сині точки відповідають рівновазі між рідким розчином і твердим розчином на основі міді

Fig. 11. Common tangents construction for temperature above eutectic ($T = 1075$ K). Yellow dots correspond to the equilibrium between silver-based solid solution and liquid solution, blue dots correspond to the equilibrium between liquid solution and copper-based solid solution

Повторюючи цю процедуру для різних температур (включаючи пряму рівновагу між твердими розчинами при температурах нижче евтектичної), ми отримали фазову діаграму (рис.12).

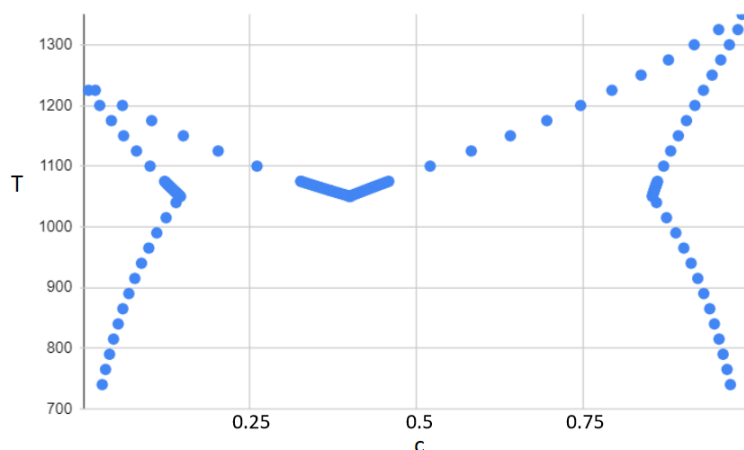


Рис. 12. Фазова діаграма Ag-Cu, побудована методом спільних дотичних
Fig. 12. Phase diagram of Ag-Cu constructed by common tangents method

3.3.2. Побудова фазової діаграми методом дифузійних пар

Метод дифузійних пар спочатку був розроблений як експериментальна техніка для отримання фазових діаграм [18]. Ми використали цей метод в наших чисельних експериментах: беремо ступінчастий розподіл концентрації як початкову умову та моделюємо дифузію, доки система не дійде до іншого ступінчастого профілю концентрації. Кінцева сходинка відповідає коноді. При використанні цього методу важливо підібрати початкові концентрації та початкові довжини дифузійних пар так, щоб середня концентрація знаходилась у двофазній області.

Результати продемонстровано на рис.13. Рис.14 демонструє порівняння методу дифузійних пар (червоні точки) з результатами методу спільних дотичних (сині точки).

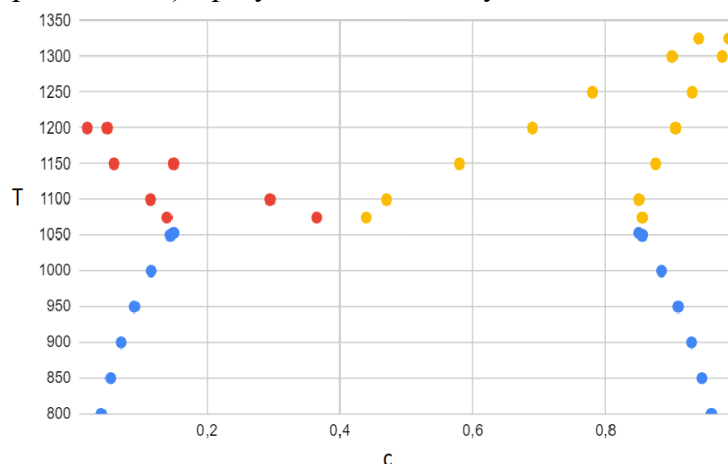


Рис. 13. Фазова діаграма Ag-Cu, побудована шляхом моделювання взаємодифузії в дифузійних парах

Fig. 13. Phase diagram of Ag-Cu constructed by simulation of interdiffusion in diffusion couples

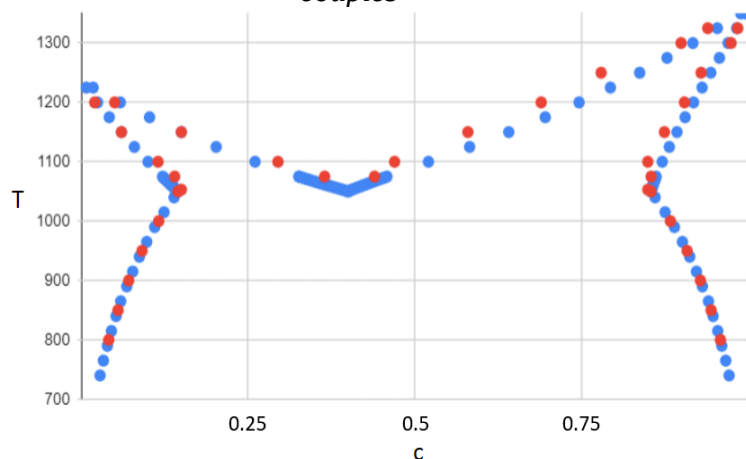


Рис. 14. Порівняння фазових діаграм, побудованих методом дифузійних пар (червоні точки) та методом спільних дотичних (сині точки)

Fig. 14. Comparison of the phase diagrams constructed by diffusion couples' method (red dots) and the common tangents method (blue dots)

3.3.3. Порівняння кінетичного та термодинамічного методів

З рис.14 можемо бачити, що два методи дають дещо різні результати. Ми вважаємо, що метод дифузійних пар у нашому моделюванні продемонстрував деякі проміжні композиції, які не відповідають істинній рівновазі. Оскільки метод

дифузійних пар є кінетичним методом, ми маємо чисельно розв'язувати кінетичні рівняння зв'язку між кристалічним параметром порядку та концентраціями. Спочатку, коли ми використовували кінетичний коефіцієнт M_ϕ для параметра порядку з [10], часова еволюція параметра порядку виявилася набагато швидшою, ніж еволюція концентрації. Отже, щоб отримати розв'язок, ми маємо обрати дуже малий крок по часу, на якому еволюція концентрації відбувається дуже повільно. Тому ми штучно зменшили кінетичний параметр M_ϕ з надією, що це не змінить кінцевий результат (рівноважну концентрацію), який не повинен залежати від кінетики. Проте насправді це мало незначний вплив. Тому, щоб покращити ситуацію, тобто щоб досягти справжньої рівноваги, ми маємо дві можливості: дуже довге обчислення з малим кроком по часу або використання квазістаціонарного наближення для рівняння параметра кристалічного порядку.

3.4. Квазістаціонарне наближення для параметра порядку

Квазістаціонарне наближення для параметра порядку:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial t} &= M_\phi \{ \varepsilon_\phi^2 T s_\phi^2 \nabla^2 \phi - w T g'(\phi) - p'(\phi) (f_L(T) - f_S(T)) \} \approx 0 \\ \nabla^2 \phi &\simeq \frac{w}{\varepsilon_\phi^2 s_\phi^2} g'(\phi) + p'(\phi) \frac{f_L(T) - f_S(T)}{\varepsilon_\phi^2 T s_\phi^2} \\ \nabla^2 \phi &= \operatorname{div}(\operatorname{grad}(\phi)) = \frac{\oint \operatorname{grad}(\phi) dS}{\Omega}\end{aligned}\quad (16)$$

Застосовуючи це рівняння до об'єму примітивної комірки (комірки Вігнера-Зейтца), отримуємо:

$$\nabla^2 \phi = \frac{w}{\varepsilon_\phi^2 s_\phi^2} g'(\phi) + p'(\phi) \frac{f_L(T) - f_S(T)}{\varepsilon_\phi^2 T s_\phi^2} \quad (17)$$

Рівняння (17) взято за основу ітераційного алгоритму. А саме, стаціонарне рівняння параметра кристалічного порядку виражає нову ітерацію для функції ϕ у лівій частині рівняння (18) через попередню ітерацію:

$$\phi(i, j, k) = \frac{1}{12} \left\{ \sum_{in=1}^{12} \phi(in) - a^2 \left(\frac{w}{\varepsilon_\phi^2 s_\phi^2} g'(\phi) + p'(\phi) \frac{f_L(T) - f_S(T)}{\varepsilon_\phi^2 T s_\phi^2} \right) \right\} \quad (18)$$

У нашій моделі критерієм збіжності ми обрали значення середнього квадрату різниці між наступними ітераціями менше за $10^{-4} \frac{3k_B}{\Delta H}$ на точку.

3.5. Перевірка можливості евтектичної кристалізації через спінодальний розпад перехідного нестійкого твердого розчину

Етап зародкоутворення під час евтектичної кристалізації досі недостатньо глибоко вивчений. Класична теорія нуклеації (CNT) базується на припущенні (зробленому Гіббсом), що зародок нової фази має ті ж властивості, що й макроскопічна (об'ємна) нова фаза, і вся різниця приписується енергії взаємодії між зародком і материнською фазою (матрицею). При евтектичній кристалізації різниця між концентрацією евтектичної рідини та концентрацією отриманих твердих фаз зазвичай велика. Імовірність таких великих флуктуацій дуже низька. А саме, ймовірність флуктуації концентрації Δc в об'ємі, що містить N атомів, пропорційна показнику $\exp(-N \frac{g' - g''(\Delta c)^2}{2k_B T})$.

Зародок має розмір не менше 1 нм і містить не менше кількох сотень атомів. Нехай $N = 500$. Друга похідна вільної енергії для ідеального рідкого розчину дорівнює $\frac{k_B T}{c(1-c)}$. Для еквіатомного складу це приблизно $4k_B T$. Тоді ймовірність флуктуацій концентрації на 10% пропорційна показнику e^{-10} . Така низька ймовірність означає, що природа може знайти інший спосіб створення кристалів з відмінним складом. Ця

ситуація схожа на проблему твердотільних реакцій на інтерфейсі між двома контактуючими матеріалами. Детальне дослідження початкових стадій твердотільних реакцій методом 3D атомної томографії (АРТ) показує, що у багатьох випадках утворенню кристалічних проміжних фаз передують утворення дуже тонкого неупорядкованого міжфазного прошарку. Розширення цього прошарку зрештою робить можливим зародження кристалічних фаз [19-20]. Кристалізація рідкого сплаву у дві кристалічні фази, які мають однакову ґратку та W-подібну концентраційну залежність у твердому стані за умови відсутності рідкої фази, також може відбуватися через деякий перехідний стан.

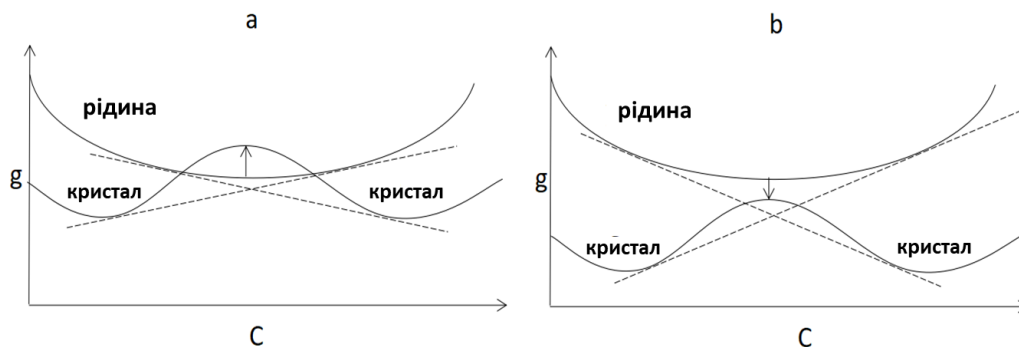


Рис. 15. Два можливих випадки евтектичної кристалізації через спінодальний режим: (а) спінодальна область твердого розчину є менш сприятливою, ніж рідкий метастабільний розчин; (б) твердий розчин є вигіднішим за рідкий будь-якого складу

Fig.15. Two cases of possible eutectic crystallization via the spinodal mode: (a) the spinodal region of the solid solution is less favorable than the liquid metastable solution; (b) the solid solution is more favorable than liquid at any composition

Дійсно, якщо початкового переохолодження достатньо для того, щоб верхня частина W-кривої була нижче кривої рідини (рис. 15(a)), тоді поліморфна кристалізація навіть без значних коливань концентрації дає початок спінодальному розпаду. Якщо верхня частина W-кривої знаходиться над кривою рідини (рис. 15(b)), можна все ще розглядати можливість флуктуації параметра порядку (локальна кристалізація без зміни складу, яка, перш ніж релаксувати назад, може розпастись, роблячи неможливим зворотнє розплавлення). Звісно, ми повинні оцінити та порівняти часові кореляції флуктуації параметра кристалічного порядку та характерний час спінодального розпаду. Замість флуктуацій концентрації, ми вивчаємо флуктуації структури, які є флуктуаціями параметра порядку ϕ . У випадку (а) ми очікуємо існування критичного зародка, що забезпечує кристалізацію одночасно зі спінодальним розпадом зростаючої кристалічної частини. У випадку (б) твердий стан є метастабільним, тому можна очікувати, що кристалізація буде успішною лише за умови, що спінодальний розпад у кристалічному зародку відбувається швидше, ніж релаксація з кристалічного стану назад у рідкий.

3.5.1. Гетерогенна нуклеація: надкритичний зародок твердого розчину в рідкій переохолодженій фазі

Ми розмістили кристалічний зародок (куб зі значенням параметра кристалічного порядку $\phi = 0$) $24a \times 24a \times 24a$ в переохолодженій рідині (зі значенням параметра кристалічного порядку $\phi = 1$) при $T = 900$ К. З часом кристалічна область розширювалась (рис.16(a)), а всередині неї відбувався спінодальний розпад (рис.16(b)).

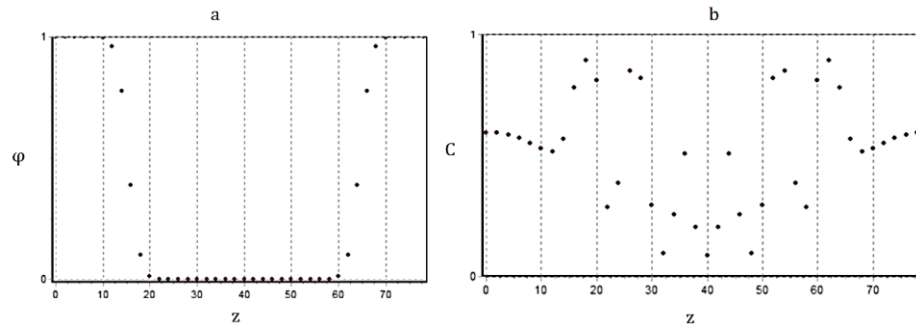


Рис. 16. Надкритичний зародок: (а) профіль параметра кристалічного порядку вздовж осі z при фіксованих x, y після певного часу еволюції, (б) профіль концентрації всередині зростаючої кристалічної області

Fig. 16. Overcritical seed: (a) order parameter profile along the z -axis at fixed x, y after some time of evolution, (b) concentration profile inside the growing crystalline region

3.5.2. Гетерогенна нуклеація: докритичний зародок твердого розчину в рідкій переохолодженій фазі

Менший зародок кристалічної фази $8a \times 8a \times 8a$ в переохолодженій рідині за тієї ж температури $T = 900$ K не зростає. Проте і не зменшувався: еволюція параметра кристалічного порядку від 0 до 1 відбувалась одночасно в усьому об'ємі зародка, тому всі вузли зародка перейшли у рідкий стан практично одночасно (рис.17(a, b)). Спінодальний розпад лише розпочався в цій кристалічній області, але не мав шансів на успіх (рис. 17(c, d)).

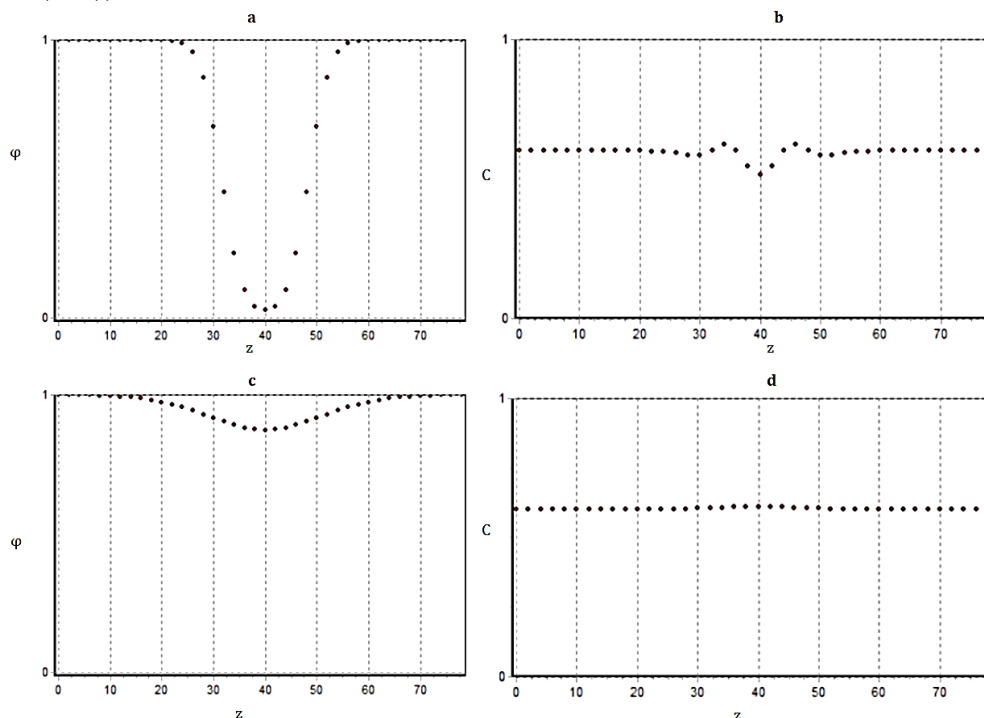


Рис. 17. Докритичний зародок: (а, с) профіль параметра кристалічного порядку вздовж осі z при фіксованих x, y після певного часу еволюції, (б, d) профіль концентрації

Fig. 17. Undercritical seed: (a, c) order parameter profile along the z -axis at fixed x, y after some time of evolution, (b, d) concentration profile

4. Висновки

1. Шляхом поєднання підходу фазового поля до кристалізації та методу SKMF, нами було розроблено та перевірено узагальнений стохастичний кінетичний метод середнього поля (GSKMF).

2. Розроблений метод було застосовано до гомогенної та гетерогенної кристалізації однокомпонентного розплаву за сталої температури, а також з урахуванням тепла, що виділяється під час кристалізації.

3. Здійснено спробу застосування розробленого методу до евтектичної кристалізації бінарного розплаву.

4. Низька ймовірність флуктуацій концентрації на величину більше 10% (що необхідно для формування зародка результуючої твердої фази у евтектичному розплаві) вказує на можливість існування альтернативного механізму евтектичної кристалізації. Наше припущення, підтверджене чисельним експериментом, полягає в тому, що евтектична кристалізація може відбуватись шляхом утворення перехідного нестійкого твердого розчину з подальшим спінодальним розпадом.

Подяки

Авторка вдячна професору А.М. Гусаку за постановку задачі, поради та зворотній зв'язок протягом усього процесу дослідження.

Список використаної літератури:

1. Kryshthal A. Metal-induced crystallization of amorphous semiconductor films: Nucleation phenomena in Ag-Ge films / A. Kryshthal, S. Bogatyrenko, P. Ferreira // Appl. Surf. Sci. – 2022. – Vol. 606, – P. 15487. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154873>

2. Gusak A. M. Peculiarities of nucleation in the field of a concentration gradient of the binary system / A. M. Gusak // Ukr. J. Pdphys. – 1990. – Vol. 35, No. 5. – P. 725–729

3. Desré P. J. Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients / P. J. Desré, A. R. Yavari // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 64, No. 13. – P. 1533. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1533>

4. Desré P. J. Effect of sharp concentration gradients on the stability of a two- component amorphous layer obtained by solid state reaction / P. J. Desré // Acta Metall. Mater. – 1991. – Vol. 39, No. 10. – P. 2309–2315. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90013-Q](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90013-Q)

5. Gusak A. M. On the description of solid state amorphizing reactions / A. M. Gusak, A. V. Nazarov // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – Vol. 4, No. 20. – P. 4753. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/20/002>

6. Hodaj F. Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids / F. Hodaj, A. M. Gusak, P. J. Desre // Philos. Mag. A. – 1998. – Vol. 77, No. 6. – P. 1471–1479. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/01418619808214264>

7. Gusak A. M. Kinetics of nucleation in the concentration gradient / A. M. Gusak, F. Hodaj, A. O. Bogatyrev // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13, No. 12. – P. 2767. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/302>

8. Hodaj F. Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility / F. Hodaj, A. M. Gusak // Acta Mater. – 2004. – Vol. 52, No. 14. – P. 4305–4315. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.047>

9. Stochastic Kinetic Mean Field model [Електронний ресурс] / [Z. ERDÉLYI, M. PASICHNYY, V. BEZPALCHUK та ін.] – Режим доступу: <http://skmf.eu/>

10. Rátkai L. Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: The effect of anisotropy / L. Rátkai, G. I. Tóth, L. Környei, T. Pusztai, L. Gránásy // J. Mater. Sci. – 2017.

– Vol. 52, No. 10. – P. 5544–5558. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0853-8>

11. Gránásy L. Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids–A review / L. Gránásy, G. I. Tóth, J. A. Warren, F. Podmaniczky, G. Tegze, L. Rátkai, T. Pusztai // *Progress in Materials Science*. – 2019. – Vol. 106. – P. 100569. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.05.002>

12. Wu W. Phase field benchmark problems for nucleation / W. Wu, D. Montiel, J. E. Guyer, P. W. Voorhees, J. A. Warren, D. Wheeler, O. G. Heinonen // *Computational Materials Science*. – 2021. – Vol. 193. – P. 110371. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110371>

13. Gusak A. Eutectic crystallization and melting in sharp concentration gradients / A. Gusak, A. Titova // *The Journal of Chemical Physics*. – 2023. – Vol. 158, No. 16. – Режим доступу: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/158/16/164701/2886908>

14. Elder K. Langevin simulations of nonequilibrium phenomena / K. Elder, H. Gould, J. Tobochnik // *Computers in Physics*. – 1993. – Vol. 7, No. 1. – P. 27-33. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/1.4823138>

15. Hoyt J. J. Kinetic phase field parameters for the Cu–Ni system derived from atomistic computations / J. J. Hoyt, B. Sadigh, M. Asta, S. M. Foiles // *Acta materialia*. – 1999. – Vol. 47, No. 11. – P. 3181-3187. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00189-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00189-5)

16. Arblaster J. W. Thermodynamic properties of copper / J. W. Arblaster // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2015. – Vol. 36. – P. 422–444. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0399-x>

17. Arblaster J. W. Thermodynamic properties of silver / J. W. Arblaster // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2015. – Vol. 36. – P. 573–591. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0411-5>

18. Kodentsov A. A. The diffusion couple technique in phase diagram determination / A. A. Kodentsov, G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo // *Journal of alloys and compounds*. – 2001. – Vol. 320, No. 2. – P. 207-217. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01487-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01487-0)

19. Pasichnyy M. O. Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co/Al thin films / M. O. Pasichnyy, G. Schmitz, A. M. Gusak, V. Vovk // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, No. 1. – P. 014118. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014118>

20. Schmitz G. Atom probe tomography: Studying reactions on top of the tip / G. Schmitz, C. Ene, V. Vovk // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – Vol. 46. – P. 126-135. – Режим доступу: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.126>

References:

1. Kryshthal, A., Bogatyrenko, S., & Ferreira, P. (2022). Metal-induced crystallization of amorphous semiconductor films: Nucleation phenomena in Ag-Ge films. *Applied Surface Science*, 606, 154873. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154873>

2. Gusak, A. M. (1990). Peculiarities of nucleation in the field of a concentration gradient of the binary-system. *UKRAINSKII FIZICHESKII ZHURNAL*, 35(5), 725-729.

3. Desre, P. J., & Yavari, A. R. (1990). Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients. *Physical review letters*, 64(13), 1533. Retrieved from <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1533>

4. P. J. Desré, “Effect of sharp concentration gradients on the stability of a two-component amorphous layer obtained by solid state reaction,” *Acta Metall. Mater.* 39(10), 2309–2315 (1991). Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90013-Q](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90013-Q)

5. Gusak, A. M., & Nazarov, A. V. (1992). On the description of solid state amorphizing reactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(20), 4753. Retrieved from <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/20/002>
6. Hodaj, F., Gusak, A. M., & Desre, P. J. (1998). Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. *Philosophical Magazine A*, 77(6), 1471-1479. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/01418619808214264>
7. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of physics: Condensed matter*, 13(12), 2767. Retrieved from <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/302>
8. Hodaj, F., & Gusak, A. M. (2004). Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility. *Acta materialia*, 52(14), 4305-4315. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.047>
9. Stochastic Kinetic Mean Field model [Електронний ресурс] / [Z. ERDÉLYI, M. PASICHNYY, V. BEZPALCHUK та ін.] Retrieved from <http://skmf.eu/>
10. Rátkai, L., Tóth, G. I., Környei, L., Pusztai, T., & Gránásy, L. (2017). Phase-field modeling of eutectic structures on the nanoscale: the effect of anisotropy. *Journal of Materials Science*, 52, 5544-5558. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0853-8>
11. Gránásy, L., Tóth, G. I., Warren, J. A., Podmaniczky, F., Tegze, G., Rátkai, L., & Pusztai, T. (2019). Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids—A review. *Progress in Materials Science*, 106, 100569. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.05.002>
12. Wu, W., Montiel, D., Guyer, J. E., Voorhees, P. W., Warren, J. A., Wheeler, D., ... & Heinonen, O. G. (2021). Phase field benchmark problems for nucleation. *Computational Materials Science*, 193, 110371. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110371>
13. Gusak, A., & Titova, A. (2023). Eutectic crystallization and melting in sharp concentration gradients. *The Journal of Chemical Physics*, 158(16). Retrieved from <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/158/16/164701/2886908>
14. Elder, K., Gould, H., & Tobochnik, J. (1993). Langevin simulations of nonequilibrium phenomena. *Computers in Physics*, 7(1), 27-33. Retrieved from <https://doi.org/10.1063/1.4823138>
15. Hoyt, J. J., Sadigh, B., Asta, M., & Foiles, S. M. (1999). Kinetic phase field parameters for the Cu–Ni system derived from atomistic computations. *Acta materialia*, 47(11), 3181-3187. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00189-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00189-5)
16. Arblaster, J. W. (2015). Thermodynamic properties of copper. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36, 422-444. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0399-x>
17. Arblaster, J. W. (2015). Thermodynamic properties of silver. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 36, 573-591. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0411-5>
18. Kodentsov, A. A., Bastin, G. F., & Van Loo, F. J. J. (2001). The diffusion couple technique in phase diagram determination. *Journal of alloys and compounds*, 320(2), 207-217. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01487-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01487-0)
19. Pasichnyy, M. O., Schmitz, G., Gusak, A. M., & Vovk, V. (2005). Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co/Al thin films. *Physical Review B*, 72(1), 014118. Retrieved from <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014118>

20. Schmitz, G., Ene, C., Lang, C., & Vovk, V. (2006). Atom probe tomography: Studying reactions on top of the tip. *Advances in Science and Technology*, 46, 126-135. Retrieved from <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.126>

A. Titova

Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, 81 Shevchenko Blvd., UA-18031 Cherkasy, Ukraine
titova.anastasiya@vu.cdu.edu.ua

GENERALIZATION OF THE SKMF METHOD ON THE SOLIDIFICATION OF ALLOYS

We developed the generalized stochastic kinetic mean-field method (GSKMF) and applied it to simple cases of isothermal uniform and non-uniform crystallization and non-isothermal non-uniform crystallization. The simulation results were compared with experimental data and molecular dynamics simulation data. After this, we chose the model parameters that give values of the crystallization front velocity close to the experimental data. The possibility of eutectic crystallization by spinodal decomposition of a transient unstable solid solution was studied.

Conclusions: The developed GSKMF method was tested on cases of homogeneous and heterogeneous crystallization of a single-component melt at a constant temperature, as well as taking into account the heat released during crystallization. An attempt was made to apply the developed method to the eutectic crystallization of a binary melt, and the possibility of the existence of an alternative mechanism of eutectic crystallization (through the spinodal decomposition of a transient unstable solid solution) was found.

Keywords: phase field method, stochastic kinetic mean field method, order parameter, diffusion, crystallization.

*Одержано редакцією 06.08.2023.
Прийнято до друку 18.09.2023.*