

ORCID: 0009-0008-5158-1761

С. О. АБАКУМОВ

аспірант, молодший науковий співробітник,
ЧНУ імені Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
abakumov.serhii.official@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8573-6022

Я. В. НІКОЛЕНКО

аспірант,
ЧНУ імені Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
nikolenko.yaroslav1619@vu.cdu.edu.ua

ORCID: 0000-0002-2594-5559

А. М. ГУСАК

доктор фіз.-мат. наук, професор,
ЧНУ імені Б. Хмельницького, Черкаси, Україна
amgusak@ukr.net

DOI:10.31651/2076-5851-2025-127-155

PACS: 81.10.Bk 81.15.Aa 81.15.Hi
81.15.Kk 81.16.Rf 87.15.ak**МОДЕЛЬ КОНКУРЕНЦІЇ ФАЗ ТА ДИФУЗІЙНИХ ШЛЯХІВ
ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ.**

У роботі досліджено конкуренцію фаз і вибір дифузійного шляху під час реакційної дифузії в модельній потрійній системі $A - B - C$. Моделювання виконано двома методами: стохастичним кінетичним середньопольовим (Stochastic Kinetic Mean-Field, SKMF) та методом Монте-Карло. Розглянуто двовимірний модельний сплав на основі площини (001) ГЦК-гратки з урахуванням міжатомних взаємодій у першій та другій координативних сферах. Показано, що поєднання від'ємних енергій змішування в першій сфері та додатних — у другій дає змогу відтворити фазову діаграму з майже стехіометричними впорядкованими фазами типу AB і AC . Досліджено вплив співвідношення енергій взаємодії та початкового складу сплаву $B(x)|C(1-x)$ на морфологію реакційної зони та вибір дифузійного шляху. Встановлено, що за певних умов система уникає утворення справжньої двофазної зони і реалізує послідовне чергування фаз, тоді як поблизу еквіатомних складів формується двофазна область. Порівняння результатів SKMF-моделювання та моделювання методом Монте-Карло свідчить про загальну якісну узгодженість, але також виявляє суттєвий вплив локальних концентраційних флуктуацій на морфологію реакційної зони.

Ключові слова: реакційна дифузія, потрійні системи, дифузійний шлях, конкуренція фаз, SKMF-метод, Монте-Карло, морфологія дифузійної зони.

1. Вступ

Фазовий склад зони дифузії під час реакційної дифузії в багатокомпонентних системах досить складно передбачити порівняно з бінарними системами. Під час реакційної дифузії в бінарній нескінченній дифузійній парі будь-яка фаза, передбачена рівноважною діаграмою станів, має рано чи пізно з'явитися, хоч би як довго вона не пригнічувалася ростом інших фаз [1–4]. У потрійній чи багатокомпонентній системі сам вибір дифузійного шляху (різний шлях — різні фази) часто залишається невизначеним,

тож ми заздалегідь не можемо сказати, які фази з'являться, а які ні. Точніше кажучи, фазовий склад залежить від початкового складу дифузійної пари та від вибраного системою дифузійного шляху. Збільшення кількості компонентів, що беруть участь у дифузії, призводить до збільшення кількості можливих режимів [1, 3, 5–11]. При цьому спектр фаз, які формуються і ростуть у дифузійній зоні, залежить від вибору дифузійного шляху. А вибір дифузійного шляху визначається не лише початковими умовами, а й особливостями зародження фаз і конкуренції різних механізмів зародження. Така неоднозначність залишається непрогнозованою й досі. Наприклад, під час прогнозування реакційної дифузії в дифузійній парі $A - BC$ системи з ізотермічним перерізом фазової діаграми на Рис. 1 [1, 5],

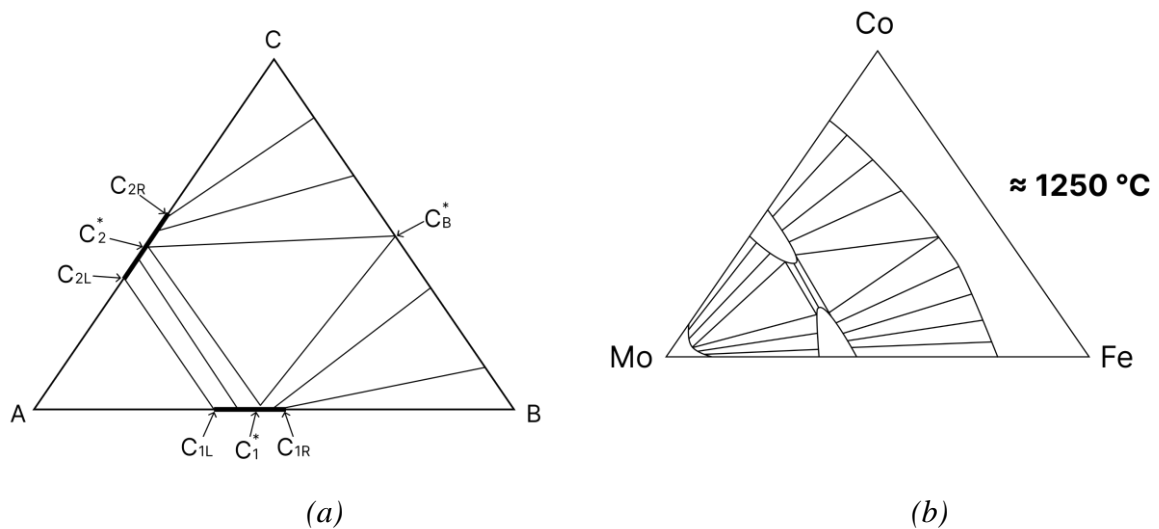
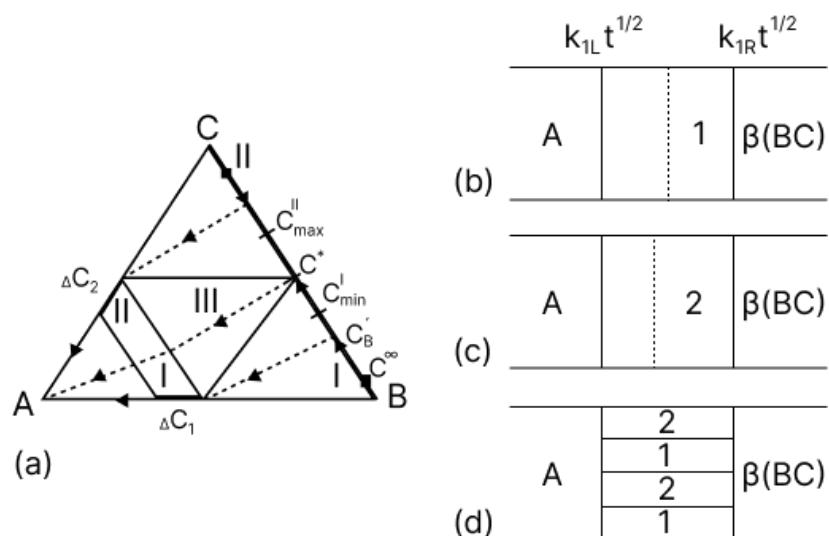


Рис. 1. Модельна діаграма стану (а) та її можлива реалізація (б).
 Fig. 1. Model phase diagram (a) and its possible realization (b).

Теоретично можна уявити собі не менше ніж п'ять різних типів дифузійних шляхів і відповідно різних морфологій (Рис. 2):



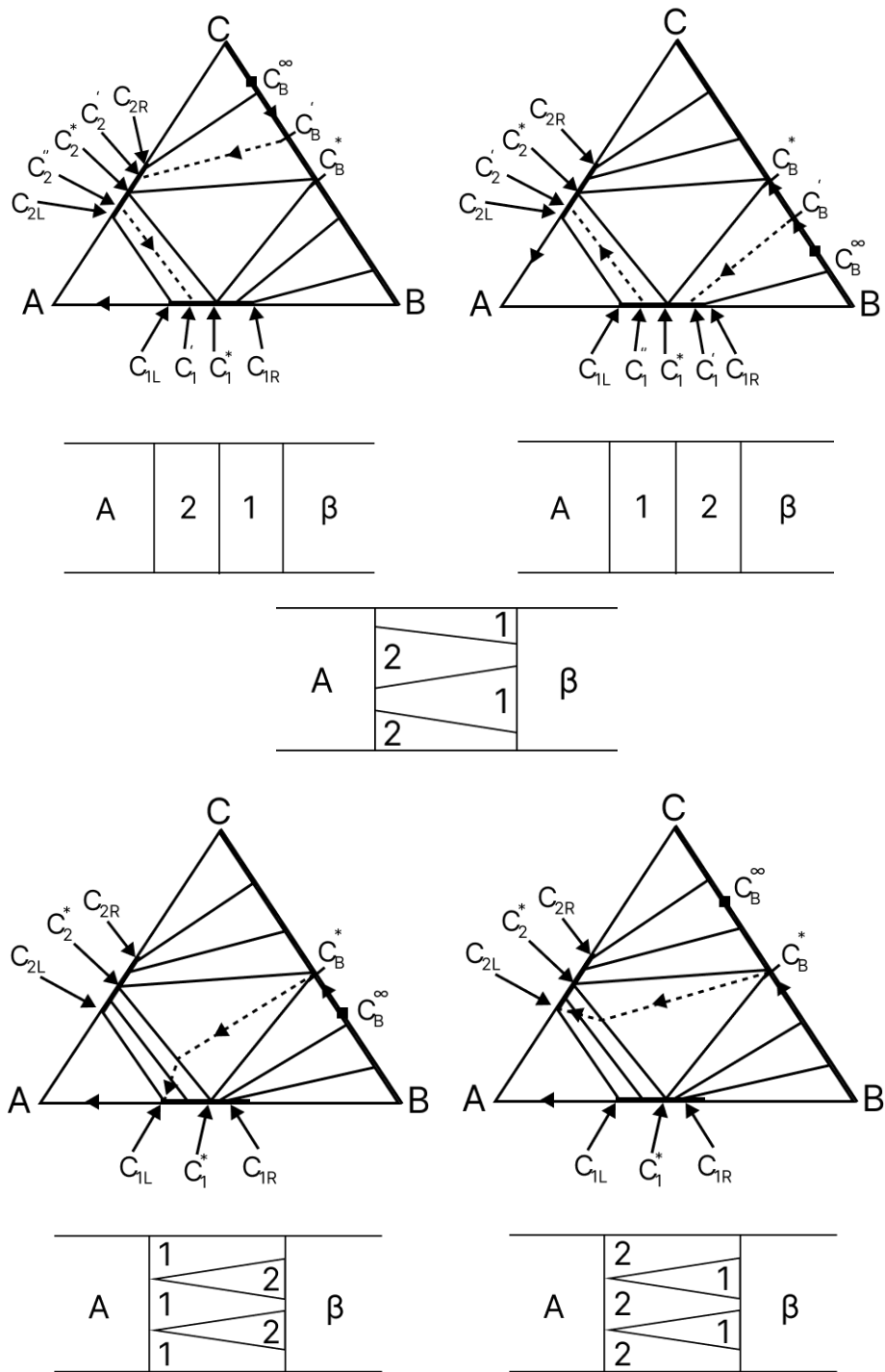


Рис. 2. Можливі дифузійні шляхи взаємної дифузії та морфології фазоутворення.

Fig. 2. Possible interdiffusion paths and phase formation morphologies.

У статті [5] було проаналізовано всі можливості на стадії параболічного росту (нехтуючи конкуренцією на стадії зародження фаз) і було показано, що області «фізично розумних» режимів (тобто з фізично допустимими значеннями концентрацій та швидкостями росту) перетинаються (overlap).

2. Модель

За час, що минув після виходу статті [5], арсенал методів моделювання складних систем значно збагатився. Зокрема, спільно з угорськими колегами нам вдалося розвинути новий, так званий метод Stochastic Kinetic Mean-Field (SKMF), і застосувати його, зокрема, і до процесів реакційної дифузії [12–17]. У цій роботі ми ставимо перед собою досить скромне завдання — (1) паралельно (методами SKMF та Monte Carlo) змоделювати потрібну систему з подібною фазовою діаграмою і подивитися, як вибір концентрації, температур та енергій міжатомної взаємодії може вплинути на вибір дифузійного шляху, морфологію дифузійної зони та конкуренцію впорядкованих фаз. Зокрема, задання взаємодій не лише в першій, а й у другій координаційних сферах збагачує спектр можливостей опису різноманітних фазових діаграм. Крім того, задання від'ємних енергій змішування в першій сфері та додатних енергій змішування у другій сфері дає змогу описувати фазові діаграми з упорядкованими проміжними фазами і вузькими концентраційними інтервалами [15, 17]. Тут ми моделюємо, для зменшення витрат машинного часу, двовимірний потрібний сплав (фактично це площина (001) ГЦК-ґратки) із такими енергіями взаємодії у першій і другій координаційних сферах (в одиницях kT) із двома наборами параметрів:

Набір 1. (Симетричний — параметри взаємодії AB і AC збігаються).

$$\begin{aligned} E_{aa1} = E_{bb1} = E_{cc1} = 0, E_{aa2} = E_{bb2} = E_{cc2} = 0, \\ E_{ab1}/kT = -0.5, E_{ac1}/kT = -0.5, E_{bc1}/kT = +0.75, \\ E_{ab2}/kT = +0.75, E_{ac2}/kT = +0.75, E_{bc2}/kT = +0.75. \end{aligned}$$

Набір 2. (Більша енергетична вигідність упорядкованої фази AC порівняно з упорядкованою фазою AB).

$$\begin{aligned} E_{aa1} = E_{bb1} = E_{cc1} = 0, E_{aa2} = E_{bb2} = E_{cc2} = 0, \\ E_{ab1}/kT = -0.5, E_{ac1}/kT = -0.75, E_{bc1}/kT = +1.5, \\ E_{ab2}/kT = +0.75, E_{ac2}/kT = +0.75, E_{bc2}/kT = +0.75. \end{aligned}$$

Ми моделюємо атомну міграцію (розпад, упорядкування та взаємну дифузію) у такій системі двома методами — SKMF [12–15] і Монте-Карло. В обох методах ми обмежуємося тут наближенням прямих обмінів атомів різних сортів. Це позбавляє нас необхідності моделювати в явному вигляді вакансійні потоки, генерацію та анігіляцію вакансій, зсув Кіркендалла.

У межах методу SKMF (Stochastic Kinetic Mean Field) еволюція атомної системи описується не через дискретне положення атомів (як у методі Монте-Карло), а через часову залежність імовірності заповнення кожного вузла кристалічної ґратки атомами певного сорту. Для потрібної системи, що складається з компонентів A , B та C , ми вводимо для кожного вузла i кристалічної ґратки сплаву змінні $C_A(i, t)$, $C_B(i, t)$ та $C_C(i, t)$, які відображають імовірність перебування атома відповідного сорту у вузлі i в момент часу t . Оскільки в кожному вузлі обов'язково міститься атом одного з сортів, виконується умова нормування:

$$C_A(i) + C_B(i) + C_C(i) = 1$$

(Зазначимо, що позначення вузла i насправді відповідає трьом індексам у тривимірній ґратці і двом індексам у двовимірній ґратці.)

Динаміка перерозподілу компонентів (міграція, впорядкування, розпад) описується системою пов'язаних нелінійних диференціальних рівнянь. У наближенні прямих обмінів зміна концентрації у вузлі i відбувається за рахунок обміну місцями з атомами у сусідніх вузлах in . (Кількість найближчих вузлів Z_1 у нашому випадку дорівнює 4). Швидкість зміни імовірності перебування атома сорту B у вузлі i визначається балансом потоків входу та виходу:

$$\frac{\partial C_B(i)}{\partial t} = \sum_{in}^{Z_1} [J_{in \rightarrow i}^{(B)} - J_{i \rightarrow in}^{(B)}]$$

Розкриваючи потоки через парні обміни з атомами сортів A та C , отримуємо:

$$\frac{\partial C_B(i)}{\partial t} = \sum_{in}^{Z_1} \left\{ \underbrace{C_B(in)C_A(i)\Gamma_{BA}(in \rightarrow i)}_{\text{Прихід } B(\text{обмін } B_{in \leftrightarrow A_i})} - \underbrace{C_B(i)C_A(in)\Gamma_{BA}(i \rightarrow in)}_{\text{Вихід } B(\text{обмін } B_{i \leftrightarrow A_{in}})} + \underbrace{C_B(in)C_C(i)\Gamma_{BC}(in \rightarrow i)}_{\text{Прихід } B(\text{обмін } B_{in \leftrightarrow C_i})} - \underbrace{C_B(i)C_C(in)\Gamma_{BC}(i \rightarrow in)}_{\text{Вихід } B(\text{обмін } B_{i \leftrightarrow C_{in}})} \right\}$$

Аналогічне рівняння записується для компонента C :

$$\frac{\partial C_C(i)}{\partial t} = \sum_{in}^{Z_1} \{ C_C(in)C_A(i)\Gamma_{CA}(in \rightarrow i) - C_C(i)C_A(in)\Gamma_{CA}(i \rightarrow in) + C_C(in)C_B(i)\Gamma_{CB}(in \rightarrow i) - C_C(i)C_B(in)\Gamma_{CB}(i \rightarrow in) \}$$

Рівняння для компонента A ($dC_A(i)/dt$) може бути отримане з умови нормування або записане симетрично до наведених вище, враховуючи обміни $A \leftrightarrow B$ та $A \leftrightarrow C$.

Тут індекс in пробігає всі найближчі сусідні вузли вузла i . Кожен доданок у фігурних дужках є добутком імовірностей перебування відповідних атомів у вузлах (наближення середнього поля) та частоти їх обміну Γ .

Імовірність елементарного акту обміну (частота переходу) Γ між атомами в сусідніх вузлах визначається термоактивованим законом Арреніуса. Для прямого обміну, наприклад, між атомом B у вузлі i та атомом A у вузлі in , частота має вигляд:

$$\Gamma_{BA}(i \rightarrow in) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E^S - E_{initial}}{k_B T}\right)$$

де:

- Γ_0 — частота спроб;
- k_B — стала Больцмана, T — абсолютна температура;
- E^S — енергія системи у «сідловій точці» (активованому стані), коли атоми перебувають у проміжному положенні під час стрибка. У цій моделі E^S вважається постійним параметром;

- $E_{initial}$ — сумарна конфігураційна енергія пари атомів до стрибка.

Підставляючи вирази для енергій, отримуємо робочі формули для частот:

$$\Gamma_{BA}(i \rightarrow in) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E^S - (E_B(i) + E_A(in))}{k_B T}\right)$$

Ця формула відображає фізичний принцип: чим вища енергія атомів у початковому стані ($E_B(i) + E_A(in)$), тим меншим є енергетичний бар'єр для стрибка і тим імовірнішим є обмін. Аналогічні вирази записуються для пар $B - C$ та $C - A$.

Ключовою особливістю методу SKMF є спосіб розрахунку конфігураційної енергії атома $E_\alpha(i)$ (де $\alpha \in \{A, B, C\}$). Енергія розраховується як сума парних взаємодій атома у вузлі i з його оточенням. Оскільки оточення описується не дискретними атомами, а полями ймовірностей (концентрацій), енергія залежить від розподілу C_β у першій ($in1$) та другій ($in2$) координаційних сферах.

Енергія атома сорту A у вузлі i :

$$E_A(i) = \sum_{in1}^{Z_1} \sum_{\beta=A,B,C}^3 C_\beta(in1)\Phi_{A\beta}^{(1)} + \sum_{in2}^{Z_2} \sum_{\beta=A,B,C}^3 C_\beta(in2)\Phi_{A\beta}^{(2)}$$

де:

- $\Phi_{A\beta}^{(1)}$ та $\Phi_{A\beta}^{(2)}$ — потенціали парної взаємодії між атомами сортів A та β на відстанях перших і других сусідів відповідно;
- сумування $\sum_{in1}^{Z_1}$ та $\sum_{in2}^{Z_2}$ проводиться по всіх вузлах першої та другої координаційних сфер.

Аналогічно для атома сорту B :

$$E_B(i) = \sum_{in1}^{Z_1} \left(C_A(in1)\Phi_{AB}^{(1)} + C_B(in1)\Phi_{BB}^{(1)} + C_C(in1)\Phi_{BC}^{(1)} \right) + \sum_{in2}^{Z_2} \left(C_A(in2)\Phi_{AB}^{(2)} + C_B(in2)\Phi_{BB}^{(2)} + C_C(in2)\Phi_{BC}^{(2)} \right)$$

Та для атома сорту C :

$$E_C(i) = \sum_{in1}^{Z_1} \left(C_A(in1)\Phi_{AC}^{(1)} + C_B(in1)\Phi_{BC}^{(1)} + C_C(in1)\Phi_{CC}^{(1)} \right) + \sum_{in2}^{Z_2} \left(C_A(in2)\Phi_{CA}^{(2)} + C_B(in2)\Phi_{CB}^{(2)} + C_C(in2)\Phi_{CC}^{(2)} \right)$$

Вирази для енергій сусідніх атомів (наприклад, $E_A(in)$) мають ідентичну структуру, але центрування координаційних сфер відбувається відносно вузла in .

Оскільки результатом дифузії в наших моделях є, зокрема, утворення проміжних упорядкованих фаз AB і AC майже стехіометричного складу, ми, крім визначення ймовірностей зайняття певним сортом кожного вузла, приписуємо також середню концентрацію кожного елемента кожному вузлу і визначаємо цю середню концентрацію в результаті усереднення по кластеру із п'яти вузлів (центрального і чотирьох сусідів у площині (001) ГЦК-гратки) за формулою, наприклад:

$$C_A^{mean}[i, j] = \frac{4 * P_A[i, j] + P_A[i + 1, j + 1] + P_A[i - 1, j + 1] + P_A[i + 1, j - 1] + P_A[i - 1, j - 1]}{8}$$

Тоді фаза в даному вузлі визначається як сполука AB , якщо в цьому вузлі C_A^{mean} перебуває в межах $0.4 - 0.6$, а $C_B^{mean} > C_C^{mean}$, і як сполука AC , якщо в цьому вузлі C_A^{mean} перебуває в межах $0.4 - 0.6$, а $C_B^{mean} < C_C^{mean}$.

У методі Монте-Карло ми використовуємо звичний алгоритм Метрополіса для обміну атомів різних сортів на основі визначення зміни енергії системи у результаті можливого обміну.

1. Ми знаходимо діаграми станів для обох наборів параметрів. Для цього розглядаємо розпад майже однорідних початкових сплавів із різними наборами концентрацій і дочекуємося формування остаточних фаз, які перебувають «майже в рівновазі» між собою (лише процеси коалесценції ще не завершені).

2. Утворюємо дифузійні пари типу $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ і моделюємо взаємну дифузію за різних значень x .

При цьому сплави AB і AC є майже стехіометричними високовпорядкованими сполуками — цьому сприяють додатні знаки енергій змішування AB і AC на другій координаційній сфері, які підсилюють ефект від'ємних енергій змішування на першій сфері [15]. На жаль, нам поки що не вдалося підібрати параметри взаємодії так, щоб фази AB і AC сепарувалися, а чисті B і C утворювали твердий розчин (тобто щоб була повна відповідність ситуаціям на Рис. 1). За наших параметрів розчин BC теж розпадається. Але це не дуже обмежує комп'ютерний експеримент — все одно на реакцію з A надходять одночасно атоми і B , і C , але надходять вони не з твердого розчину, а з

двофазної суміші, яка продовжує огрублюватися (коалесцювати) у процесі постачання атомів B і C для реакції з A . Найголовніше — як ці атоми перерозподіляються у результаті реакції.

3. Встановлення фазових діаграм

Набір 1 дає вироджену діаграму станів із формально чотирифазною зоною (що формально порушує правило фаз Гіббса), яка відповідає трапеції $B \leftrightarrow AB \leftrightarrow AC \leftrightarrow C$, (Рис. 3), оскільки компоненти B і C як чисті, так і у сполуках, енергетично ідентичні. Тому існує спільна дотична площина, яка одночасно є дотичною до вказаних чотирьох фаз (на основі чистих B і C , сполук AB і AC). Звичайно, цей випадок є виродженням і чисто теоретичним, оскільки в природі не буває тотожних компонентів B і C по відношенню до A , які при цьому ще і формували би сплав BC , що розпадається.

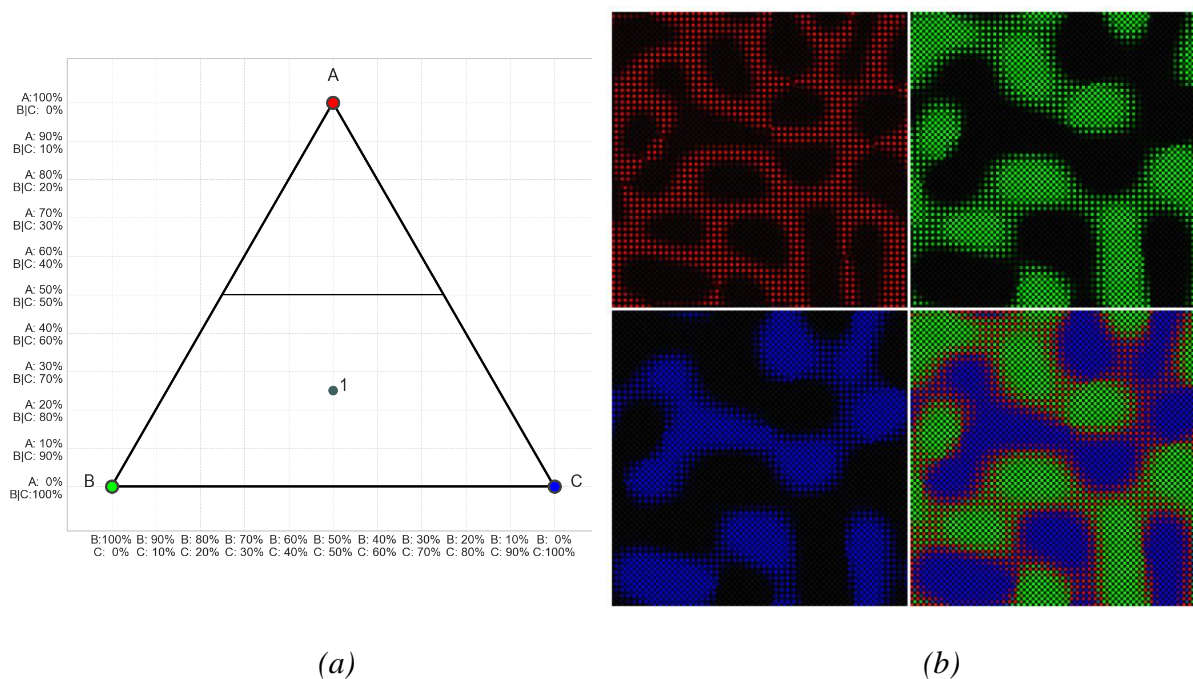
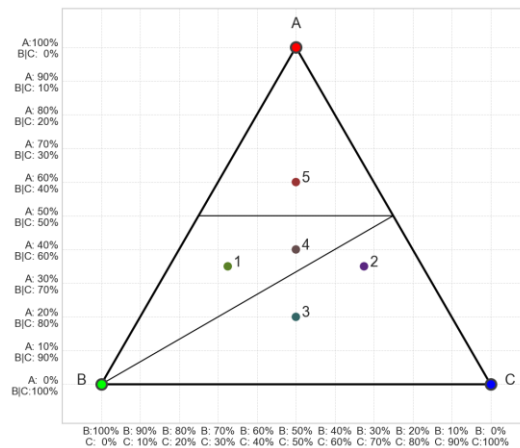


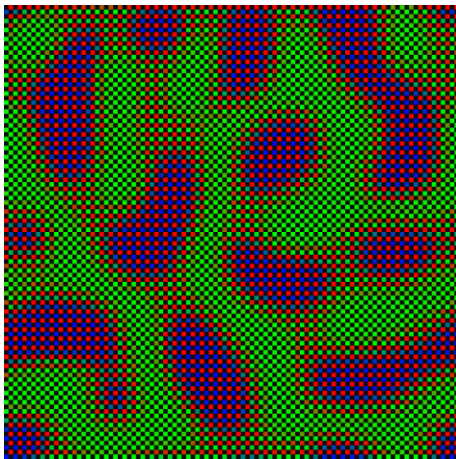
Рис. 3. Вироджена фазова діаграма для симетричного трійного сплаву з енергетично тотожними взаємодіями $A \leftrightarrow B$ і $A \leftrightarrow C$ на обох координаційних сферах. (a) — діаграма з 4-фазною областю на основі майже стехіометричних фаз $B \leftrightarrow AB \leftrightarrow AC \leftrightarrow C$. (b) — характерна морфологія сплаву в результаті розпаду початкового однорідного сплаву $A(0.25) \leftrightarrow B(0.375) \leftrightarrow C(0.375)$.

Fig. 3. Degenerate phase diagram for a symmetric ternary alloy with energetically identical $A \leftrightarrow B$ and $A \leftrightarrow C$ interactions in both coordination shells. (a) Phase diagram showing a four-phase region based on nearly stoichiometric $B \leftrightarrow AB \leftrightarrow AC \leftrightarrow C$ phases. (b) Characteristic morphology resulting from the decomposition of the initial homogeneous $A(0.25) \leftrightarrow B(0.375) \leftrightarrow C(0.375)$ alloy.

Набір 2 (у якому зв'язки A з C міцніші, ніж із B) дає вже «нормальну», невироджену діаграму станів, де попередньо вироджена чотирифазна область перетворилась на дві трифазні області $B \leftrightarrow AB \leftrightarrow AC$ і $B \leftrightarrow AC \leftrightarrow C$ - Рис. 4.

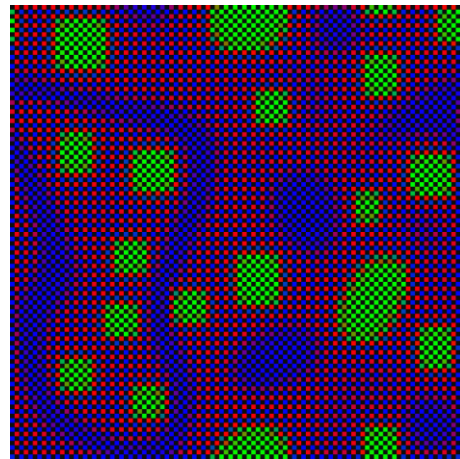


(a)



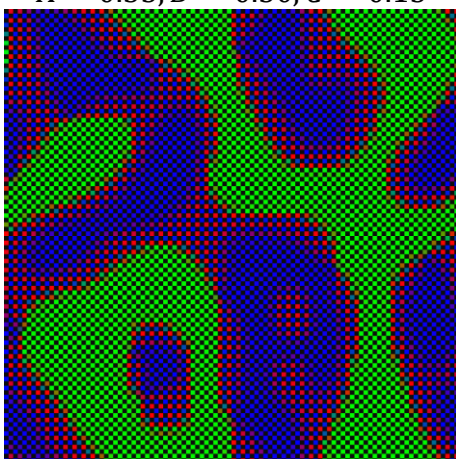
(b) Точка 1:

$$A = 0.35, B = 0.50, C = 0.15$$



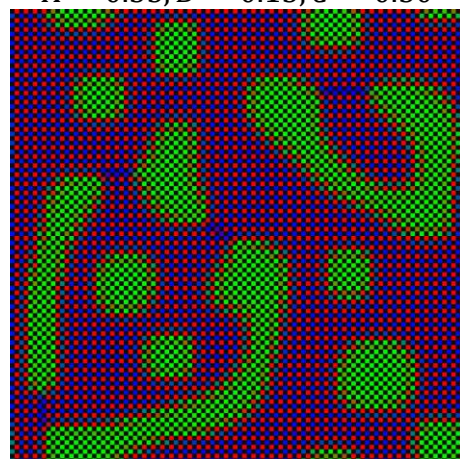
(c) Точка 2:

$$A = 0.35, B = 0.15, C = 0.50$$



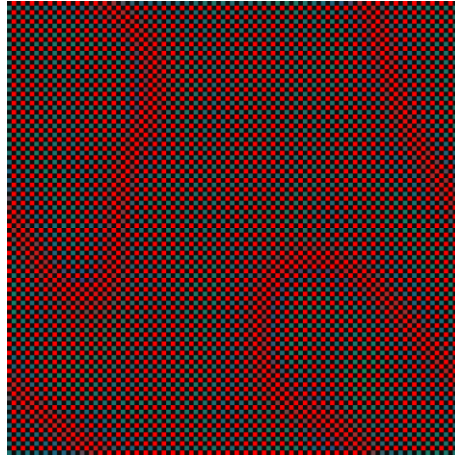
(d) Точка 3:

$$A = 0.20, B = 0.40, C = 0.40$$



(e) Точка 4:

$$A = 0.40, B = 0.30, C = 0.30$$



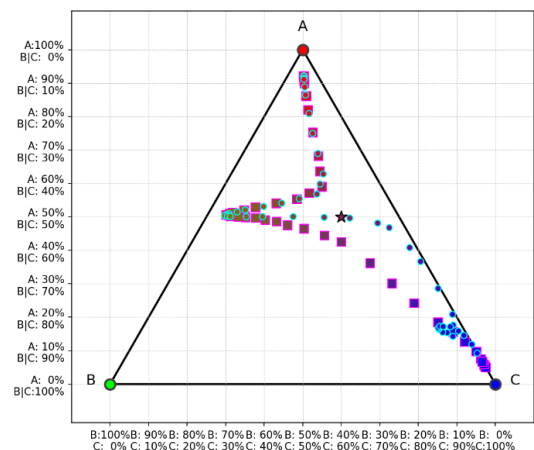
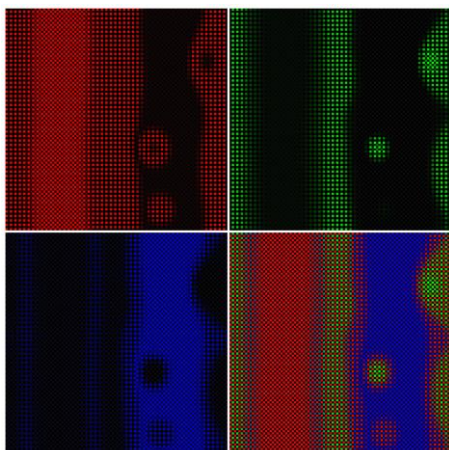
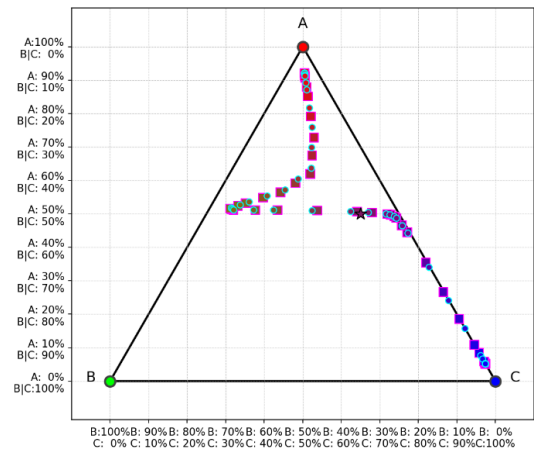
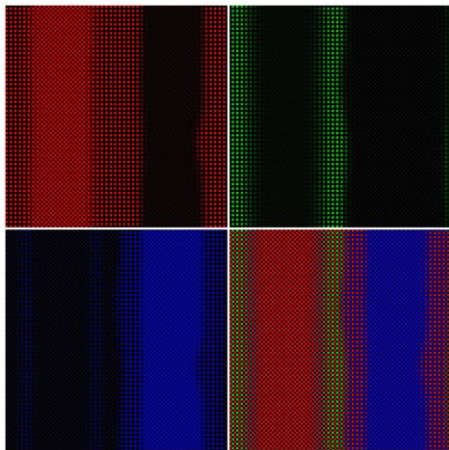
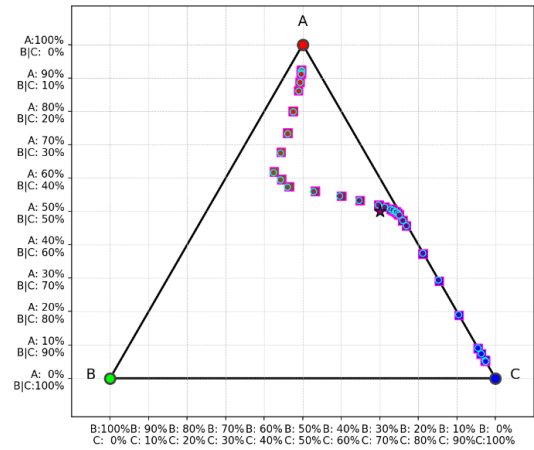
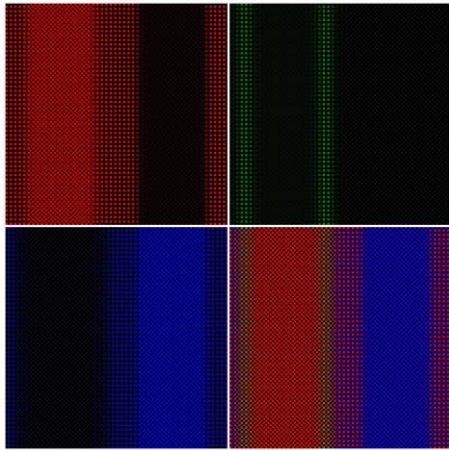
(f) Точка 5: $A = 0.60, B = 0.20, C = 0.20$

Рис. 4. Фазова діаграма для несиметричного потрійного сплаву з енергетично міцнішою взаємодією $A \leftrightarrow C$ на першій координаційній сфері (у порівнянні з $A \leftrightarrow B$). (a) — діаграма з двома 3-фазними областями на основі майже стехіометричних фаз $B \leftrightarrow AB \leftrightarrow AC$ і $B \leftrightarrow AC \leftrightarrow C$. (b,c,d,e,f) — характерні морфології сплаву в результаті розпаду початкового однорідного сплаву ($A(0.25) \leftrightarrow B(0.65) \leftrightarrow C(0.10)$) (c) — характерна морфологія сплаву в результаті розпаду початкових однорідних сплавів 1,2,3,4,5. На рисунках видно утворення відповідних фаз.

Fig. 4. Phase diagram for an asymmetric ternary alloy with a stronger $A \leftrightarrow C$ interaction in the first coordination shell compared to $A \leftrightarrow B$. (a) Phase diagram with two three-phase regions based on nearly stoichiometric $B \leftrightarrow AB \leftrightarrow AC$ and $B \leftrightarrow AC \leftrightarrow C$ phases. (b,c,d,e,f) Characteristic alloy morphologies resulting from the decomposition of the initial homogeneous alloy ($A(0.25) \leftrightarrow B(0.65) \leftrightarrow C(0.10)$). (c) Characteristic morphology resulting from the decomposition of initial homogeneous alloys 1,2,3,4,5. The formation of the corresponding phases is clearly visible.

4. Морфологія реакційної зони і вибір дифузійного шляху при моделюванні методом skmf

Нижче наведено результати застосування SKMF до опису реакції $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ для виродженої фазової діаграми (набір параметрів 1) – Рис. 5. Зокрема, показано показуємо фазову мапу на достатньо далекій стадії реакції. Також зображено обраний системою дифузійний шлях у концентраційному трикутнику. Для цього середні концентрації спочатку усереднюємо по Y при кожному фіксованому X , а потім залежності $C_A^{mean}(x)$, $C_B^{mean}(x)$ представляємо у вигляді $f(C_A^{mean}, C_B^{mean}) = 0$ для дифузійної траєкторії у концентраційному трикутнику. Приведені нижче дифузійні шляхи складаються з двох наборів точок, тому що в наших симуляціях кожна дифузійна пара, внаслідок періодичних граничних умов, представляє насправді дві пари – перша з $\frac{1}{4}N \leq i < \frac{3}{4}N$, а друга з $\frac{3}{4}N \leq i \leq N$ і $1 \leq i < \frac{1}{4}N$. Один набір зображено квадратами, інший – кружками. Якби наші зразки були макроскопічно широкими, то можливо в результаті усереднення по Y ці два шляхи збіглися б, але в наших умовах (100 чи 200 вузлів у одному стовпчику) флуктуації процесу розпаду сплаву $B + C$ роблять співпадіння практично неможливим.



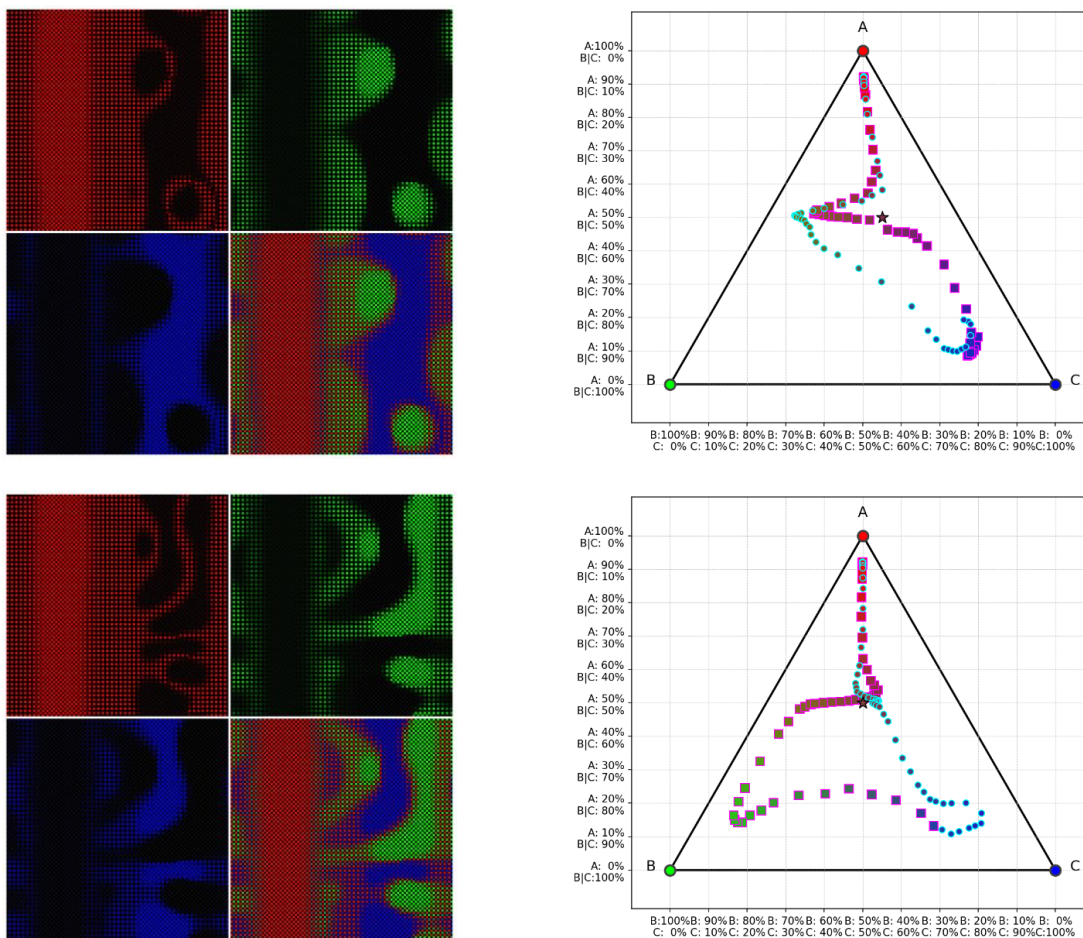


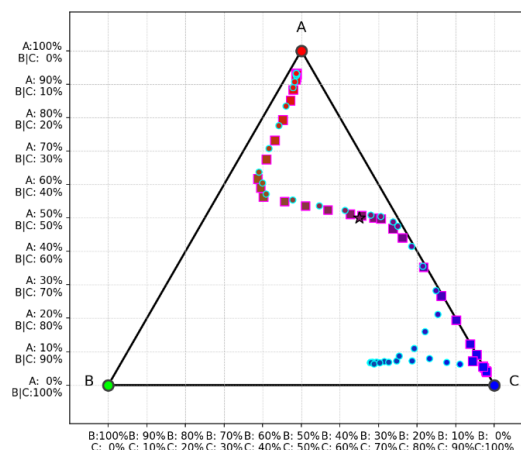
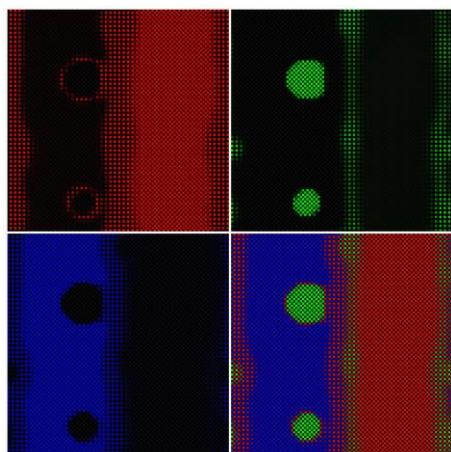
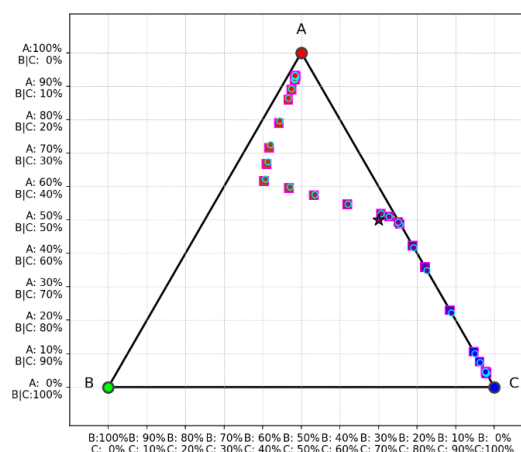
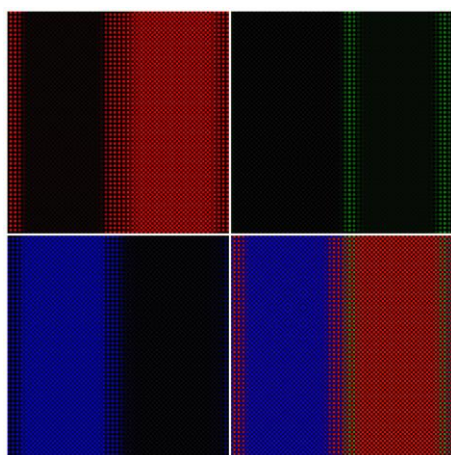
Рис. 5. Морфології дифузійних пар $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ при $x = 0.1, \dots, 0.5$ для випадку набору 1, отримані методом SKMF. Ліворуч на трьох картинах відображені імовірності заміщення кожного вузла відповідно компонентами A, B, C. На четвертій зображені кольори кожного вузла в результаті накладання кольорів: червоного (A), зеленого (B) і синього (C). Праворуч зображені дифузійні шляхи, при цьому кожна точка шляху в концентраційному трикутнику відповідає складу, усередненому по стовпчику. При цьому слід пам'ятати, що дифузійна пара задовольняє періодичним граничним умовам і тому насправді відповідає відразу двом обмеженим дифузійним парам — від стовпчика $\frac{1}{4}N$ до $\frac{3}{4}N - 1$ (круглі точки) і

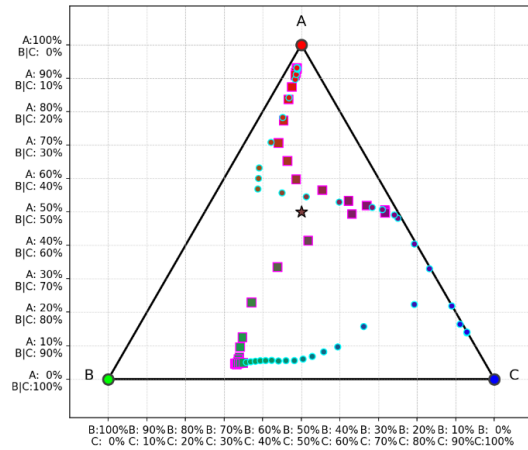
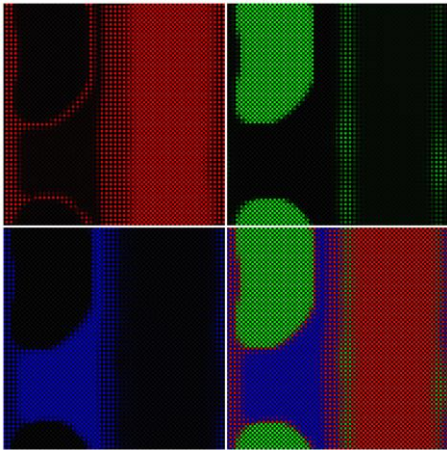
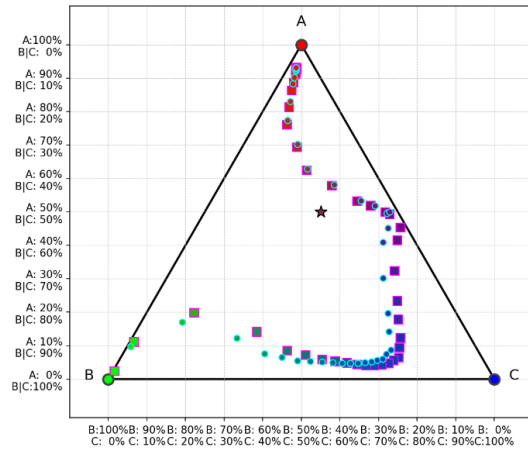
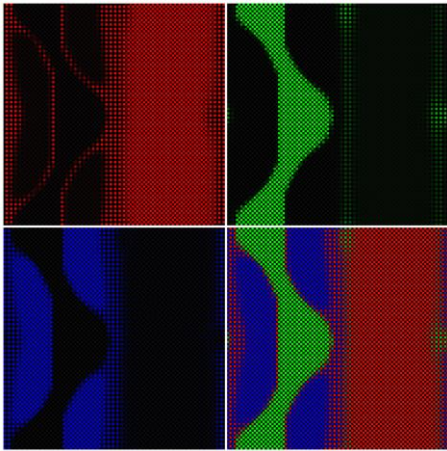
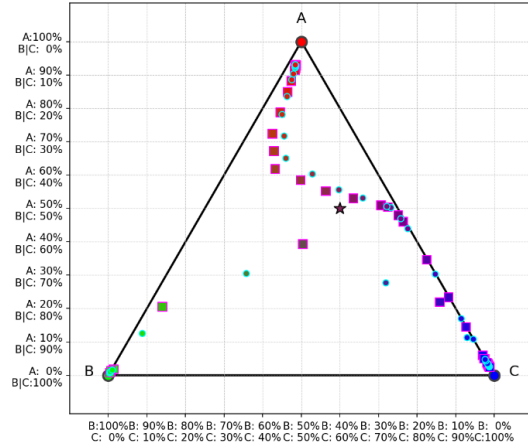
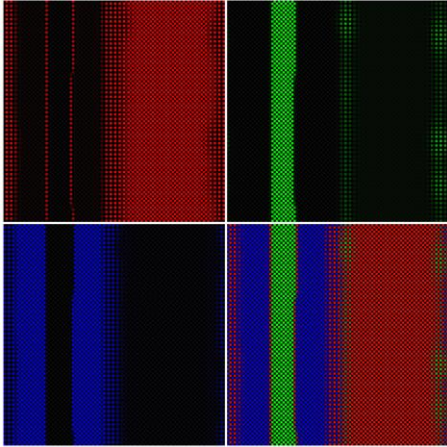
від $\frac{3}{4}N$ до N і далі від 1 до $\frac{1}{4}N - 1$ (квадратики).

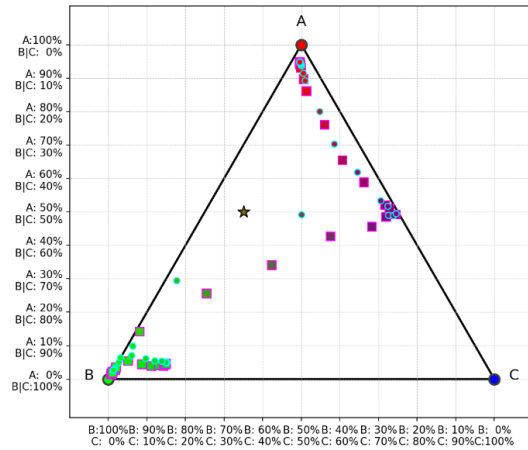
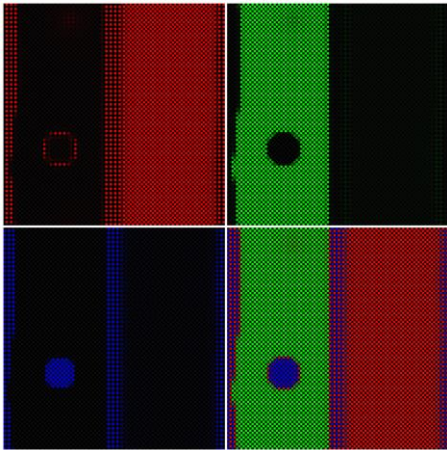
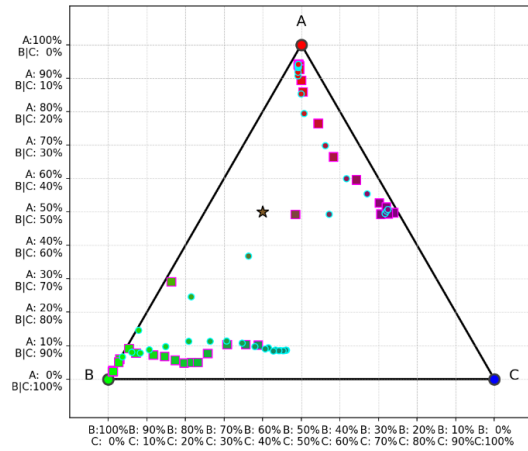
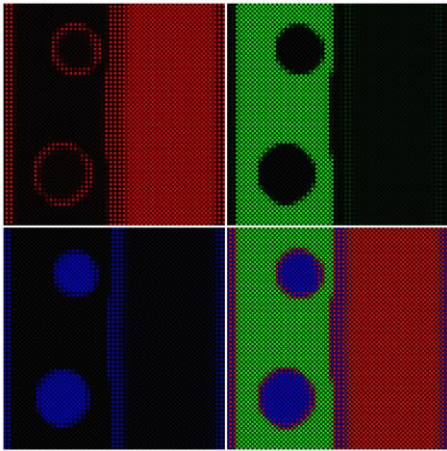
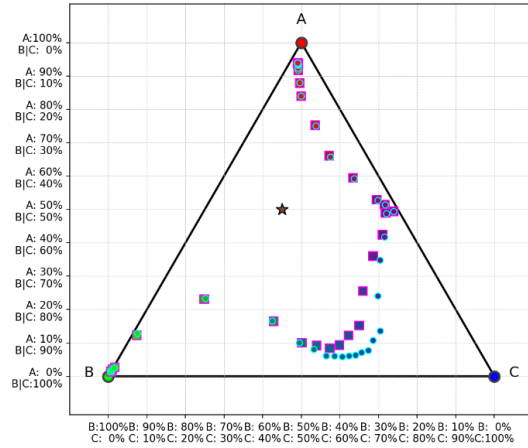
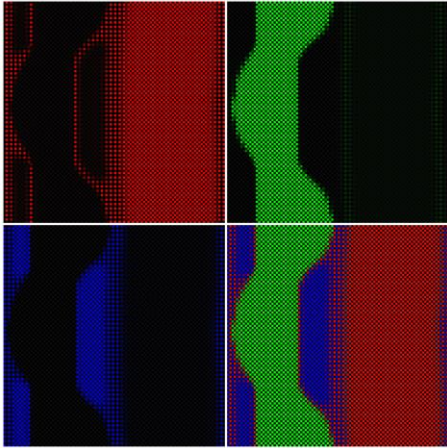
Fig. 5. Morphologies of $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ diffusion couples for $x = 0.1, \dots, 0.5$ (Parameter Set 1) obtained via the SKMF method. Left: three panels showing the site occupancy probabilities for components A, B, and C, respectively. The fourth panel shows the composite RGB color mapping of each site (Red: A, Green: B, Blue: C). Right: corresponding diffusion paths, where each point in the concentration triangle represents a column-averaged composition. Note that the diffusion couple satisfies periodic boundary conditions and thus represents two semi-infinite diffusion couples simultaneously: from column $\frac{1}{4}N$ to $\frac{3}{4}N - 1$ (circles) and from $\frac{3}{4}N$ to N plus 1 to $\frac{1}{4}N - 1$ (squares).

Рис. 5 свідчить, що при складі вихідного сплаву BC , далекому від еквіатомного, морфологія реакційної зони (суміші виникаючих упорядкованих сполук AB і AC) досить чітко показує тип «послідовного з'єднання», а дифузійний шлях, відповідно, має ділянку, приблизно паралельну конодам двофазної рівноваги $AB - AC$. (Стрибок вздовж коноди $AB - AC$ відповідає різкому переходу від прошарку AB до прошарку AC , що ми бачимо на фазових мапах.) При наближенні до еквіатомного складу в реакційній зоні з'являються елементи «паралельного з'єднання». При цьому дифузійний шлях показує суттєву біфуркацію, а кожний із двох «під-шляхів» перетинає область конод $AB - AC$ приблизно перпендикулярно.

При аналізі набору 2 енергетичних параметрів ситуація вже не є симетричною, так що ми досліджуємо зміну x у вихідному сплаві B_xC_{1-x} для x від 0.1 до 0.9.







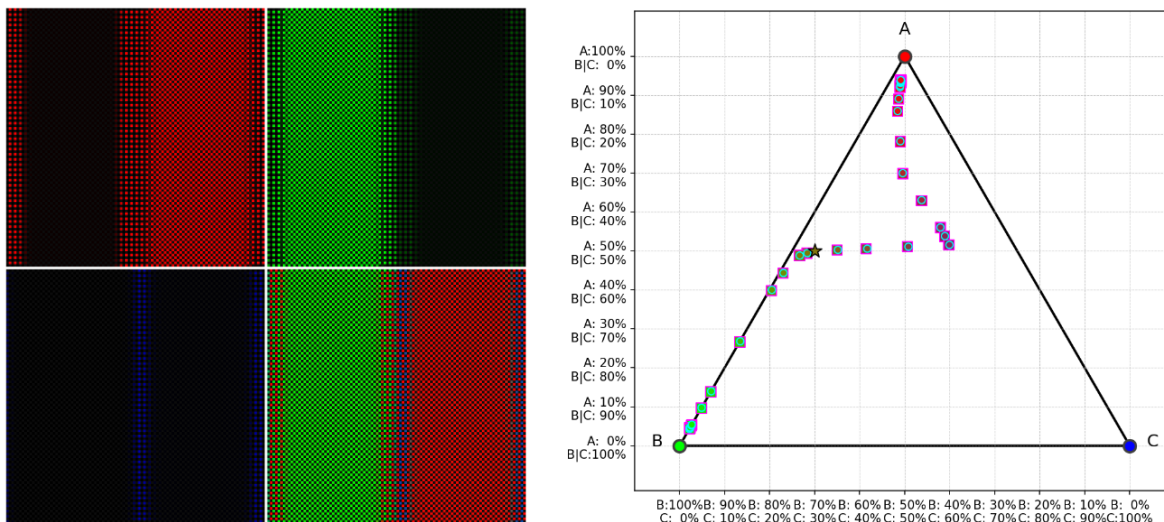


Рис. 6. Морфології дифузійних пар $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ при $x = 0.1, \dots, 0.9$ для випадку набору 2, отримані методом SKMF. Ліворуч на трьох картинах відображені імовірності заміщення кожного вузла відповідно компонентами A, B, C. На четвертій зображені кольори кожного вузла в результаті накладання кольорів: червоного (A), зеленого (B) і синього (C). Праворуч зображені дифузійні шляхи, при цьому кожна точка шляху в концентраційному трикутнику відповідає складу, усередненому по стовпчику. При цьому слід пам'ятати, що дифузійна пара задовольняє періодичним граничним умовам і тому насправді відповідає відразу двом обмеженим дифузійним парам — від стовпчика $\frac{1}{4}N$ до $\frac{3}{4}N - 1$ (круглі точки) і від $\frac{3}{4}N$ до N і далі від 1 до $\frac{1}{4}N - 1$ (квадратики).

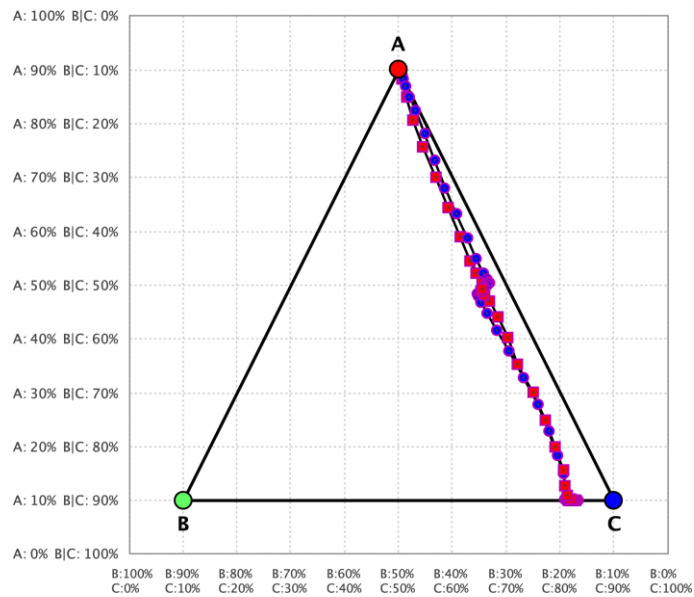
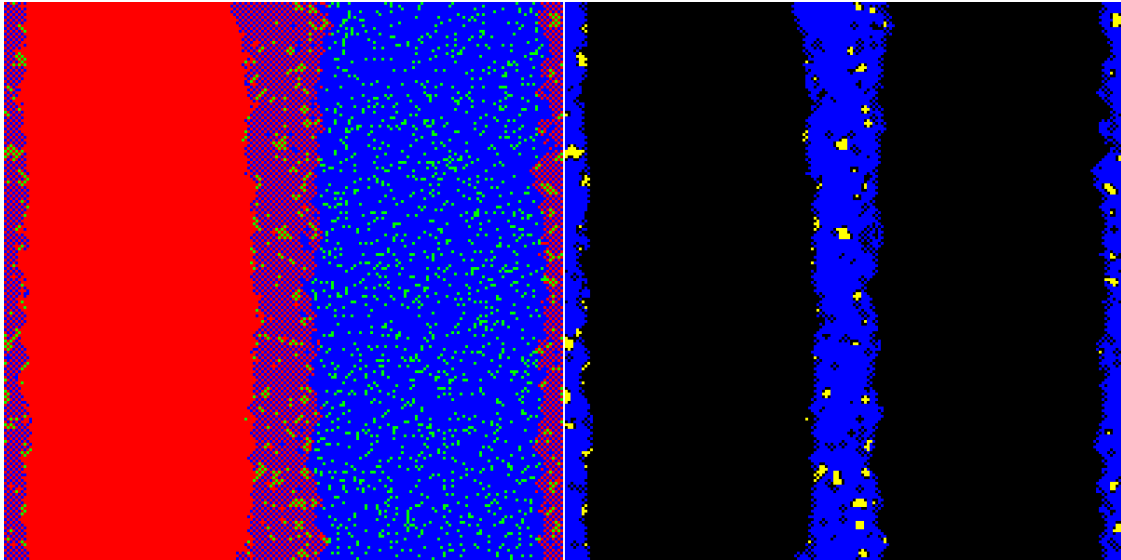
Fig. 6. Morphologies of $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ diffusion couples for $x = 0.1, \dots, 0.9$ (Parameter Set 2) obtained via the SKMF method. Left: site occupancy probabilities for components A, B, and C. The fourth panel shows the RGB color mapping (Red: A, Green: B, Blue: C). Right: diffusion paths, where each point in the concentration triangle corresponds to the column-averaged composition. Due to periodic boundary conditions, the system corresponds to two distinct diffusion couples: from column $\frac{1}{4}N$ to $\frac{3}{4}N - 1$ (circles) and from $\frac{3}{4}N$ to N plus 1 to $\frac{1}{4}N - 1$ (squares).

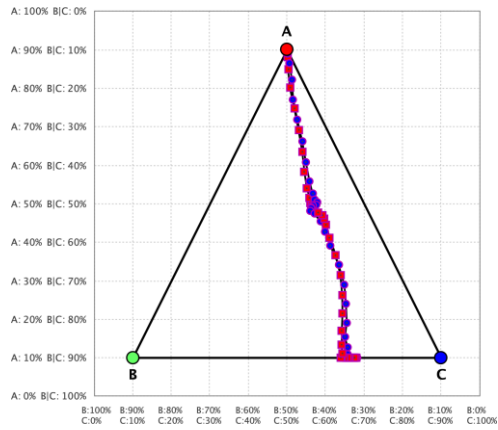
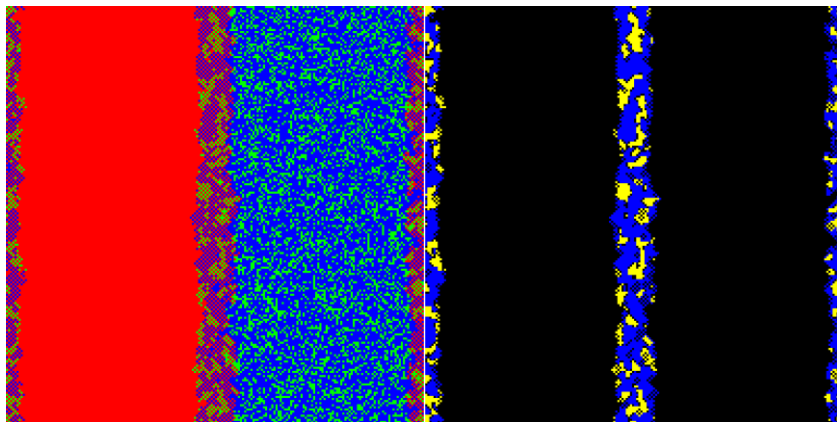
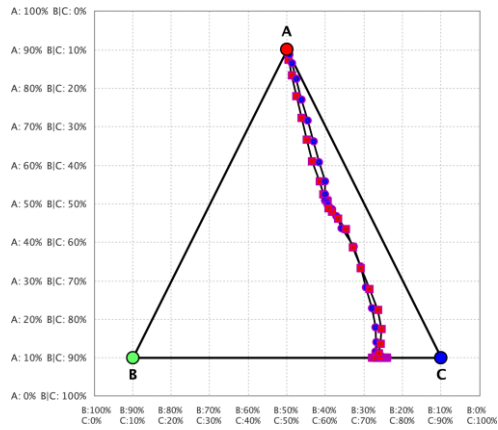
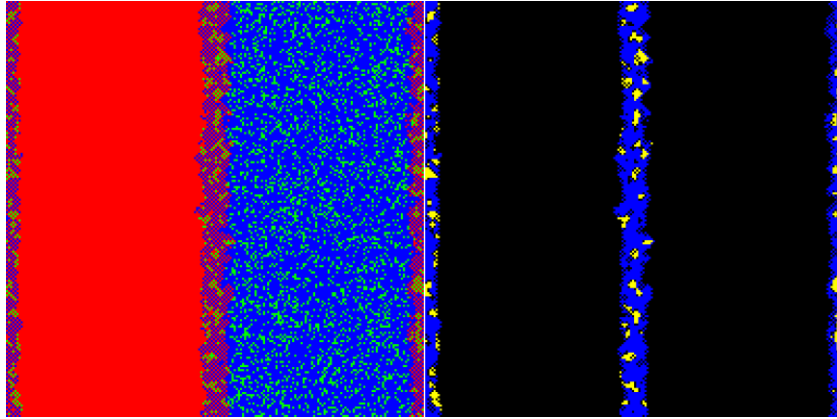
На

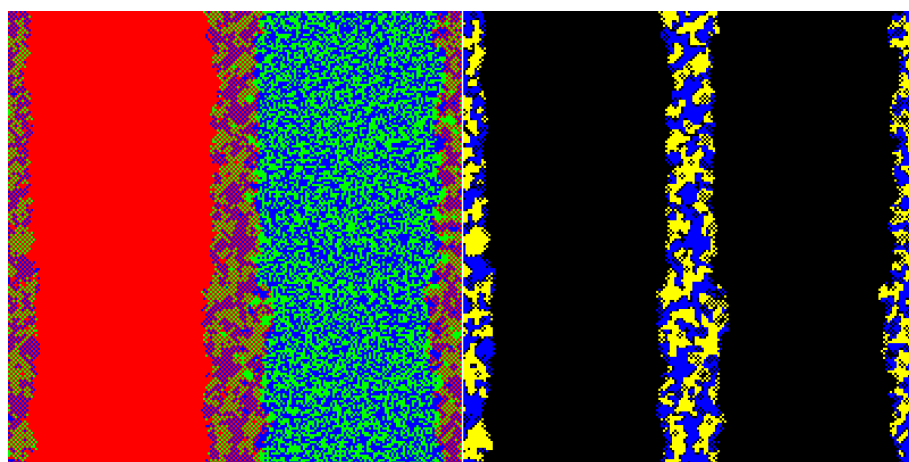
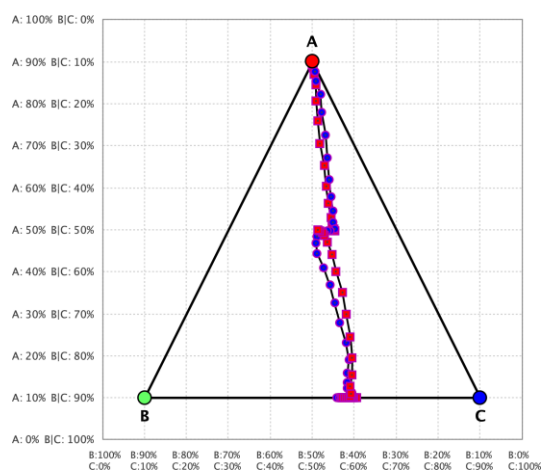
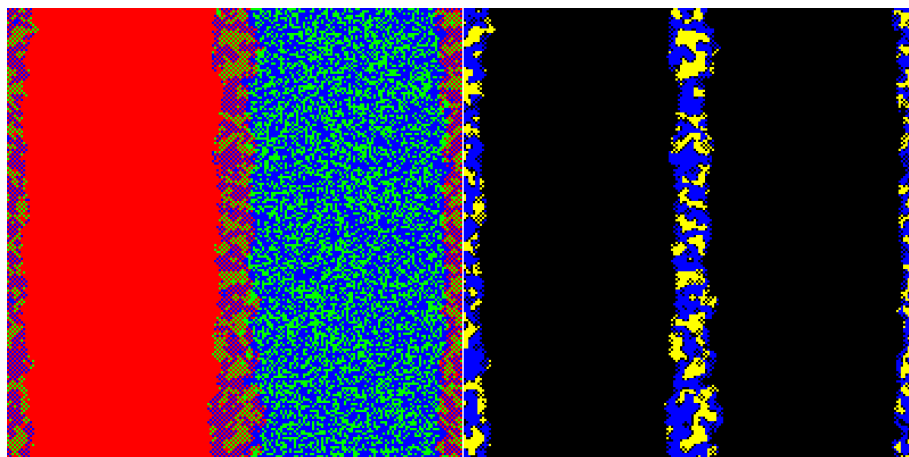
Рис. 6 ми бачимо, що більша енергетична вигідність сполуки AC у порівнянні зі сполукою AB примушує дифузійний шлях відхилитися до сторони AC навіть для випадків великих значень x, коли «центр мас» дифузійного шляху повинен бути близьким до сторони AB. При цьому в разі виникнення зразу двох фаз AC і AB зберігається тенденція до послідовного з'єднання.

5. Морфологія реакційної зони і вибір дифузійного шляху при моделюванні методом монте-карло

Нижче (Рис. 7, Рис. 8) приводимо фазові карти реакційної зони дифузійної пари $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ для різних початкових співвідношень $\frac{B}{C} = \frac{x}{1-x}$, отримані моделюванням методом Монте-Карло для наборів 1 і 2 енергетичних параметрів.







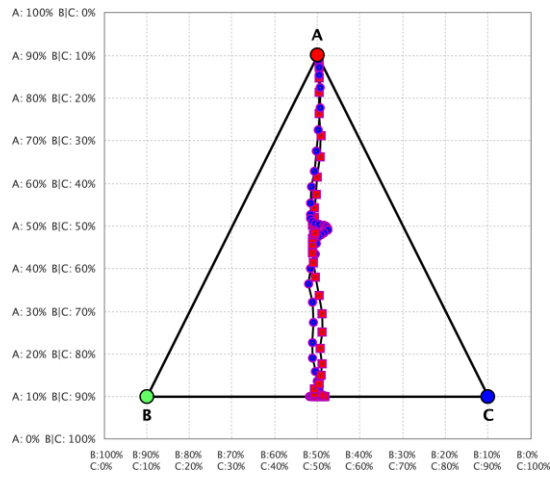
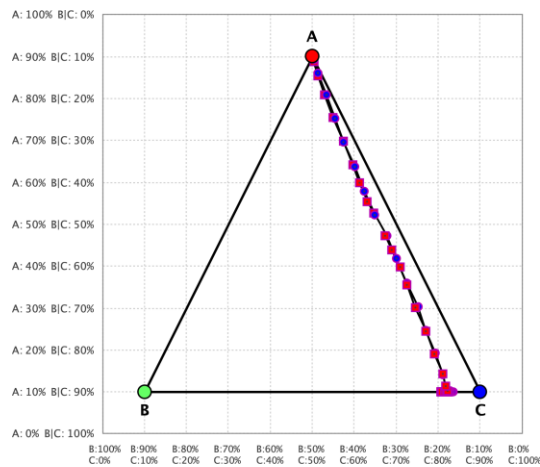
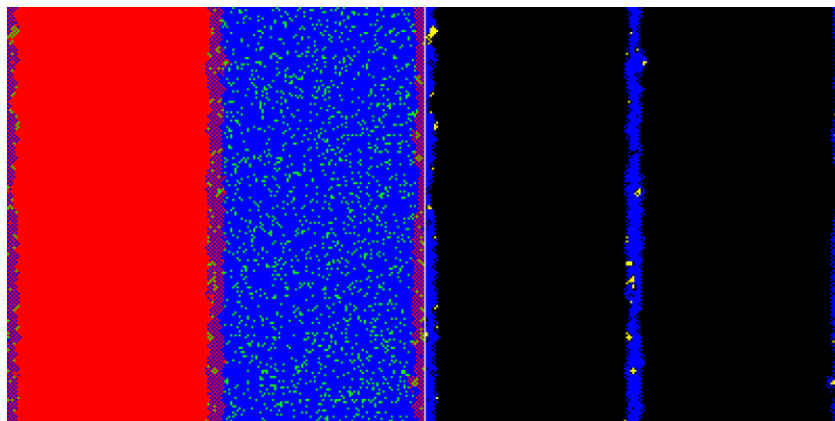
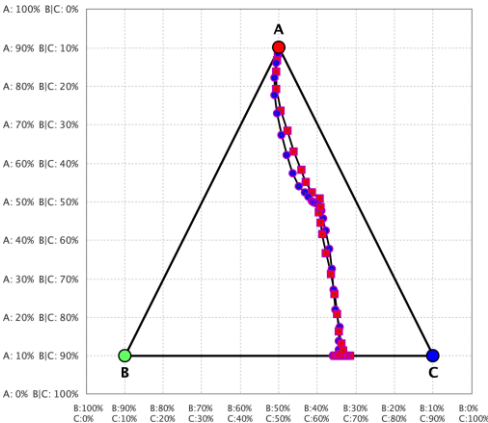
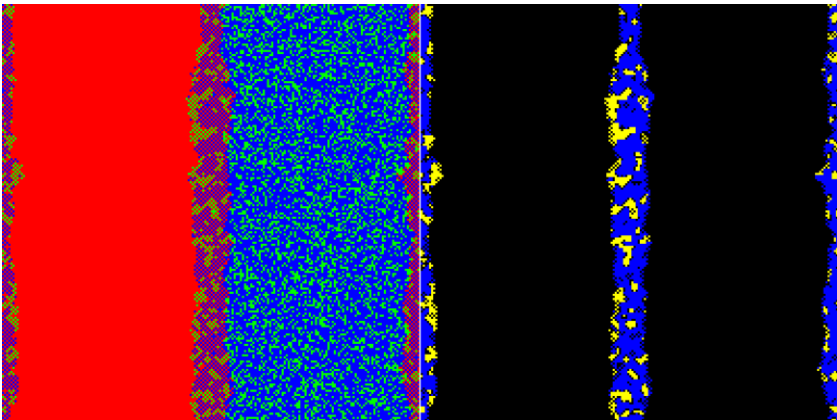
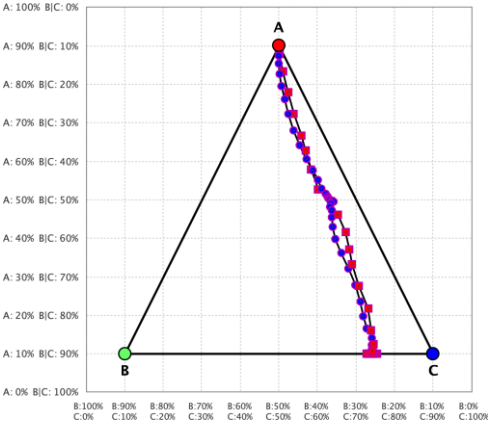
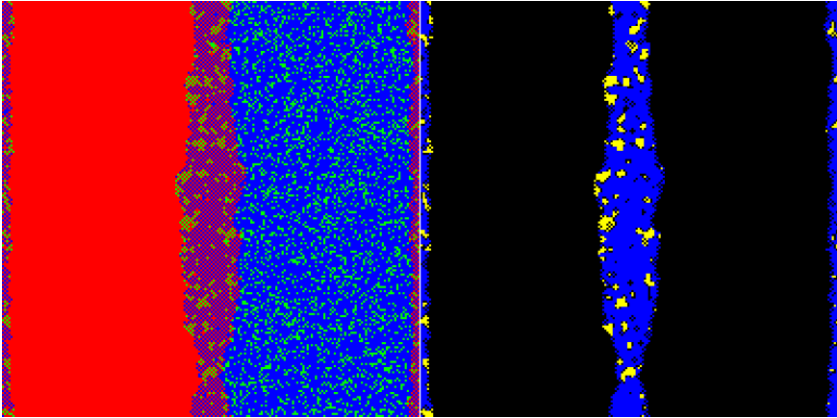
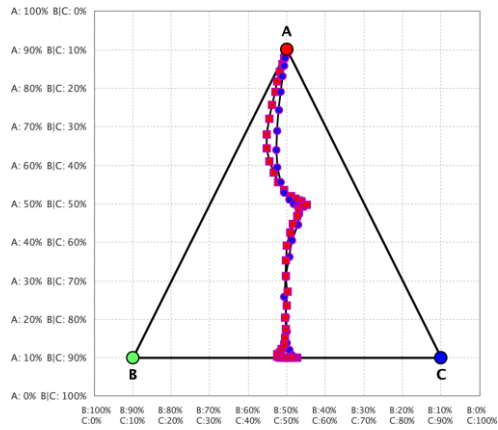
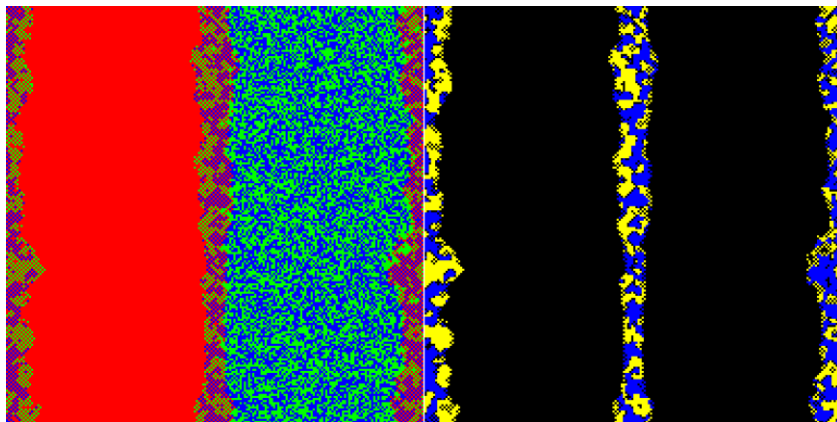
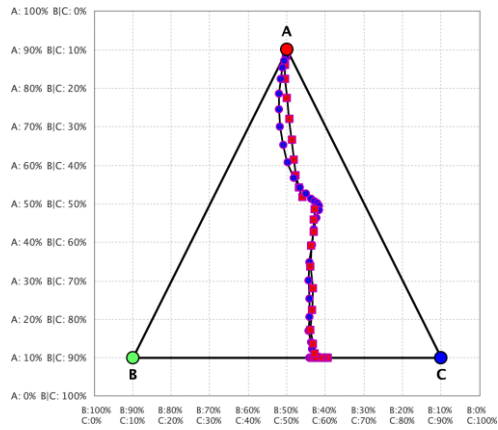
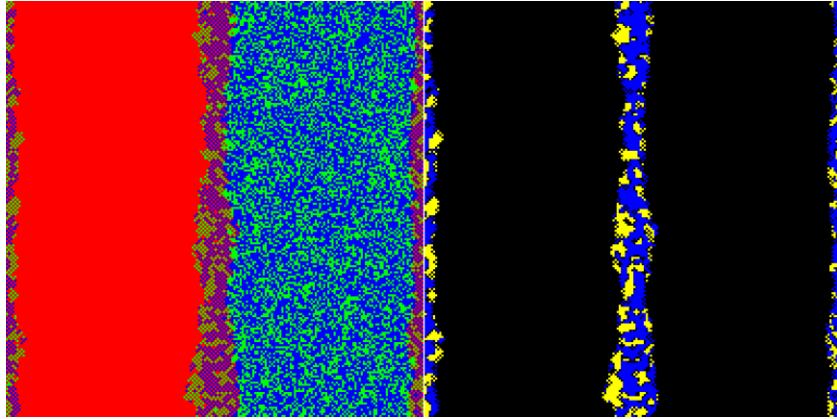
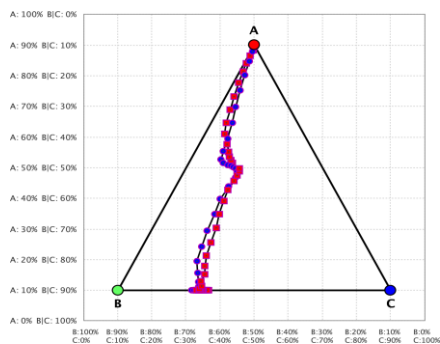
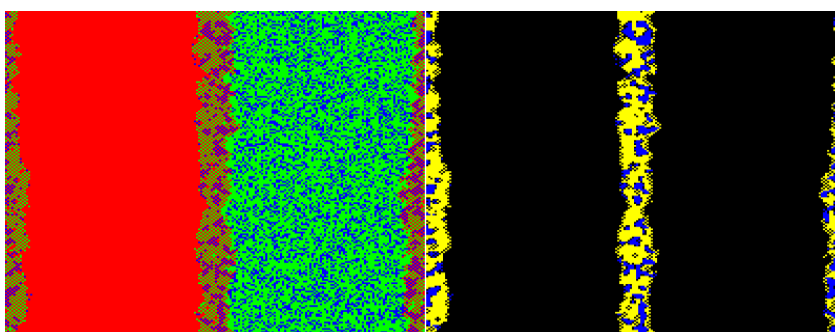
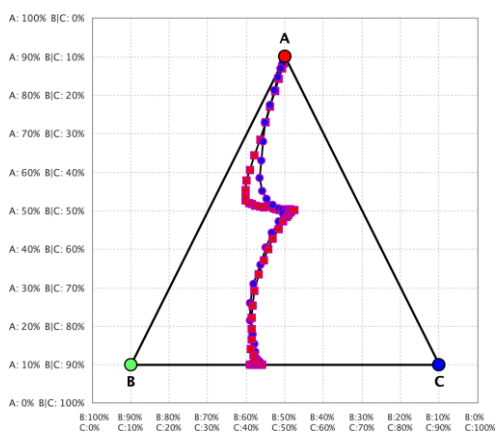
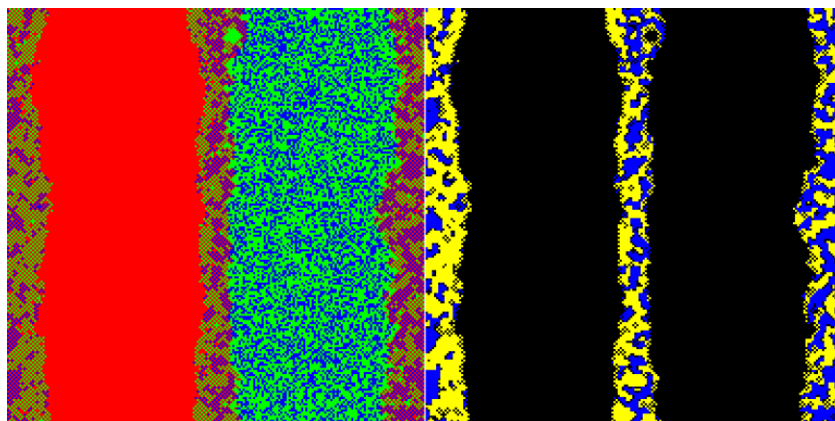


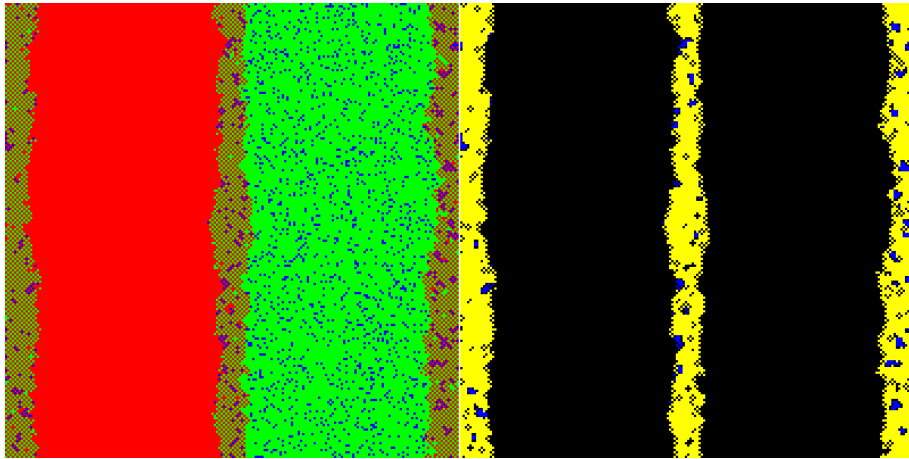
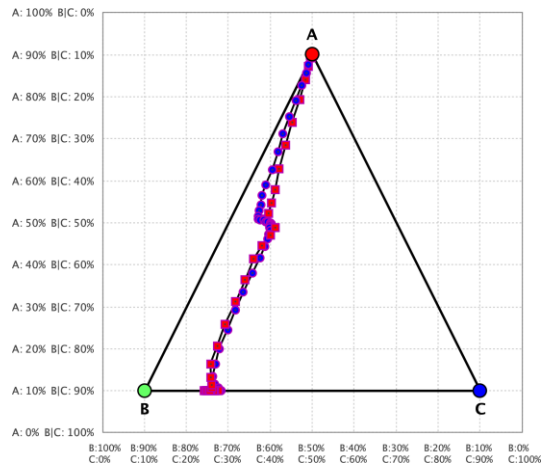
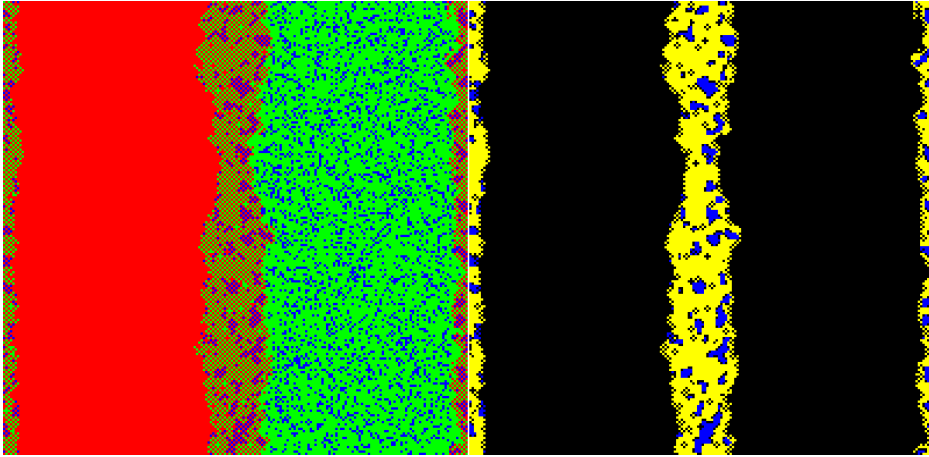
Рис. 7. Морфології дифузійних пар $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ при $x = 0.1, \dots, 0.5$ для випадку набору 1, отримані методом Монте-Карло.
 Fig. 7. Morphologies of $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ diffusion couples for $x = 0.1, \dots, 0.5$ (Parameter Set 1) obtained by the Monte Carlo method.











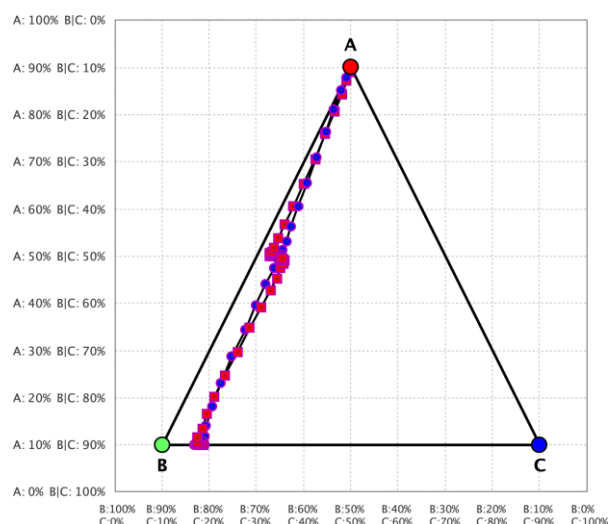


Рис. 8. Морфології дифузійних пар $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ при $x = 0.1, \dots, 0.9$ для випадку набору 2, отримані методом Монте-Карло.
 Fig. 8. Morphologies of $A \leftrightarrow (B(x)|C(1-x))$ diffusion couples for $x = 0.1, \dots, 0.9$ (Parameter Set 2) obtained by the Monte Carlo method.

Результати Монте-Карло моделювання схожі на результати середньопольового моделювання, але мають суттєві відмінності: По-перше, менше виражена тенденція до послідовного з'єднання. Це пов'язано, можливо, з тим, що інтерфейс в МК методі значно менш планарний, так що фази AB і AC часто «вгризаються» одна в одну, створюючи локальні елементи паралельного з'єднання.

6. Висновки

(1) Показано, що задання від'ємних енергій змішування у першій координаційній сфері та додатних енергій змішування у другій координаційній сфері дозволяє відтворити модельну фазову діаграму потрійного сплаву $A - B - C$, що містить майже чисті фази B і C та майже стехіометричні впорядковані сполуки типу AB і AC .

(2) Результат конкуренції фаз AB і AC та вибір дифузійного шляху в концентраційному трикутнику визначаються співвідношенням енергій міжатомної взаємодії E_{AB} і E_{AC} , а також початковим співвідношенням концентрацій компонентів B і C у вихідному сплаві $B(x)|C(1-x)$.

(3) Моделювання стохастичним кінетичним середньопольовим методом (SKMF) показує такі характерні тенденції.

(4) Система, коли це можливо, уникає формування «істинної» двофазної зони з великою кількістю міжфазних меж. Натомість реалізується режим послідовного з'єднання фаз, коли дифузійний шлях у концентраційному трикутнику здійснює стрибок між областями стабільності фаз AC і AB .

(5) При концентраціях компонентів B і C , близьких до еквіатомних, утворення справжньої двофазної області стає практично неминучим.

(6) Зі збільшенням енергетичної стабільності фази AC дифузійний шлях зміщується у бік цієї фази в концентраційному трикутнику настільки, наскільки це дозволяють умови збереження маси компонентів.

(7) Моделювання методом Монте-Карло при тих самих енергетичних параметрах демонструє подібні загальні тенденції, однак ефект послідовного з'єднання фаз проявляється значно слабше. Це пов'язано з більшою роллю локальних

концентраційних флуктуацій та менш планарною морфологією міжфазних меж, що сприяє взаємному проникненню фаз AB і AC .

Подяки

Автори висловлюють вдячність за підтримку Міністерству освіти і науки України (грант № 0125U001491) та Міністерству науки і вищої освіти Польщі (контракт № MEiN/2023/DIR/3797). Один із авторів (А.Г.) висловлює подяку Факультету матеріалознавства та інженерії Ізраїльського технологічного інституту “TECHNION” за гостинність під час перебування на посаді запрошеного професора у період з лютого по липень 2025 року.

Список використаної літератури:

1. Gusak A. M. Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nano systems / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyu, A. S. Shirinyan. – Chichester: John Wiley & Sons, 2010. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/9783527631025>
2. Gusak A. M. Кинетика фазообразования в диффузионной зоне при взаимной диффузии. Общая теория / A. M. Gusak, K. P. Gurov // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т. 53, № 5. – С. 842–847.
3. Гусак А. М. Моделі твердофазних реакцій – нові результати / А. М. Гусак, Т. В. Запорожець, Ю. О. Ляшенко, В. М. Пасічна. – Черкаси: Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, 2021. – Режим доступу: СГ НТМ «Новий курс», Харків.
4. Gusak A. M. Kinetics of nucleation in the concentration gradient / A. M. Gusak, F. Hodaj, A. O. Bogatyrev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Vol. 13, No. 12. – P. 2767–2784. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/301>
5. Kornienko S. V. Выбор пути диффузии в тройной системе / S. V. Kornienko, A. M. Gusak // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20, № 4. – С. 28–42.
6. Yang S. C. Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu / S. C. Yang, C. E. Ho, C. W. Chang, C. R. Kao // Journal of Materials Research. – 2006. – Vol. 21, No. 10. – P. 2436–2439. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1557/JMR.2006.0320>
7. Ляшенко Ю. О. Взаимная диффузия в тройных системах с двухфазными областями: подходы и модели / Ю. О. Ляшенко // Успехи физики металлов. – 2003. – Т. 4, № 2. – С. 81–122. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/ufm.04.02.081>
8. Kirkaldy J. S. Diffusion behaviour in ternary, multiphase systems / J. S. Kirkaldy, L. C. Brown // Canadian Metallurgical Quarterly. – 1963. – Vol. 2, No. 1. – P. 89–115. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1179/cmqr.1963.2.1.89>
9. Hoyt J. J. Analysis of morphological stability in ternary two-phase diffusion couples / J. J. Hoyt // Journal of Crystal Growth. – 2020. – Vol. 549. – Article 125850. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125850>
10. Dash A. Concepts for estimating all types of diffusion coefficients of NiCoFeCr multi-principal element alloys / A. Dash, S. Bhattacharyya, A. Paul // Scripta Materialia. – 2023. – Vol. 237. – Article 115719. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115719>
11. Liu Y. Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology / Y. Liu, L. Pu, A. Gusak, X. Zhao, C. Tan, K. N. Tu // Materialia. – 2020. – Vol. 12. – Article 100791. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100791>
12. SKMF. Stochastic kinetic mean field. – Режим доступу: <http://skmf.eu>

13. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpachuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // *Computer Physics Communications*. – 2016. – Vol. 204. – P. 31–37. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>
14. Bezpachuk V. M. Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in f.c.c. structures / V. M. Bezpachuk, R. Kozubski, A. M. Gusak // *Progress in Physics of Metals*. – 2017. – Vol. 18, No. 3. – P. 205–233. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205>
15. Gusak A. Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited / A. Gusak, T. Zaporozhets, N. Storozhuk // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 150, No. 17. – Article 174109. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/1.5086046>
16. Zaporozhets T. V. The effect of introducing stochasticity to kinetic mean-field calculations / T. V. Zaporozhets, A. Taranovskyy, G. Jáger, A. M. Gusak, Z. Erdélyi, J. J. Tomán // *Computational Materials Science*. – 2020. – Vol. 171. – Article 109251. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109251>
17. Gusak A. Modelling of phase formation in solid-solid and solid-liquid interactions / A. Gusak, N. Storozhuk // *Progress in Physics of Metals*. – 2021. – Vol. 22, No. 4. – P. 481–517. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/ufm.22.04.481>

References:

1. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin films and nano systems. John Wiley & Sons. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1002/9783527631025>
2. Gusak, A. M., & Gurov, K. P. (1982). Kinetics of phase formation in the diffusion zone during interdiffusion. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 53(5), 842–847.
3. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., & Pasichna, V. M. (2021). Models of solid-phase reactions – new results. Cherkasy National University named after Bohdan Khmelnytsky.
4. Gusak, A. M., Hodaj, F., & Bogatyrev, A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), 2767–2784. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/301>
5. Kornienko, S. V., & Gusak, A. M. (1998). Choice of diffusion path in a ternary system. *Metallofizika i Novejshie Tekhnologii*, 20(4), 28–42.
6. Yang, S. C., Ho, C. E., Chang, C. W., & Kao, C. R. (2006). Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu. *Journal of Materials Research*, 21(10), 2436–2439. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1557/JMR.2006.0320>
7. Lyashenko, Y. O. (2003). Interdiffusion in ternary systems with two-phase zones: approaches and models. *Uspekhi Fiziki Metallov*, 4(2), 81–122. – Retrieved from: <https://doi.org/10.15407/ufm.04.02.081>
8. Kirkaldy, J. S., & Brown, L. C. (1963). Diffusion behaviour in ternary, multiphase systems. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2(1), 89–115. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1179/cmqr.1963.2.1.89>
9. Hoyt, J. J. (2020). Analysis of morphological stability in ternary two-phase diffusion couples. *Journal of Crystal Growth*, 549, 125850. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125850>
10. Dash, A., Bhattacharyya, S., & Paul, A. (2023). Concepts for estimating diffusion coefficients of NiCoFeCr alloys. *Scripta Materialia*, 237, 115719. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115719>

11. Liu, Y., Pu, L., Gusak, A., Zhao, X., Tan, C., & Tu, K. N. (2020). Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology. *Materialia*, 12, 100791. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100791>
12. SKMF. (n.d.). Stochastic kinetic mean field. Retrieved from: <http://skmf.eu>
13. Erdélyi, Z., Pasichnyy, M., Bezpachuk, V., Tomán, J. J., Gajdics, B., & Gusak, A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31–37. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>
14. Bezpachuk, V. M., Kozubski, R., & Gusak, A. M. (2017). Simulation of diffusion and ordering in f.c.c. structures. *Progress in Physics of Metals*, 18(3), 205–233. – Retrieved from: <https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205>
15. Gusak, A., Zaporozhets, T., & Storozhuk, N. (2019). Phase competition in solid-state reactive diffusion. *The Journal of Chemical Physics*, 150(17), 174109. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1063/1.5086046>
16. Zaporozhets, T. V., Taranovskyy, A., Jáger, G., Gusak, A. M., Erdélyi, Z., & Tomán, J. J. (2020). Stochasticity in kinetic mean-field calculations. *Computational Materials Science*, 171, 109251. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109251>
17. Gusak, A., & Storozhuk, N. (2021). Modelling of phase formation in solid-state interactions. *Progress in Physics of Metals*, 22(4), 481–517. – Retrieved from: <https://doi.org/10.15407/ufm.22.04.481>

S. O. ABAKUMOV

PhD student, junior researcher,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy
abakumov.serhii.official@gmail.com

YA.V. NIKOLENKO

PhD student,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy
nikolenko.yaroslav1619@vu.cdu.edu.ua

A. M. ГУСАК

PhD, Dr.hab. Professor at Dept. of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy
amgusak@ukr.net

PHASE COMPETITION AND DIFFUSION PATH SELECTION IN REACTIVE DIFFUSION IN A MODEL TERNARY SYSTEM

DOI:10.31651/2076-5851-2025-127-155

PACS: 81.10.Bk 81.15.Aa 81.15.Hi
81.15.Kk 81.16.Rf 87.15.ak

Reactive diffusion in multicomponent systems often leads to complex phase formation scenarios that are significantly more difficult to predict than in binary systems. In binary diffusion couples any phase predicted by the equilibrium phase diagram will eventually appear during interdiffusion, although its formation may be delayed by the growth of other phases. In ternary and multicomponent systems, however, the situation is fundamentally different: several diffusion paths are possible, and each path may correspond to a different sequence of phases and morphologies formed in the diffusion zone. Therefore, the actual phase composition and

morphology depend not only on the initial compositions but also on the diffusion path selected by the system during the reaction.

In the present work we investigate the competition between phases and the selection of diffusion paths during reactive diffusion in a model ternary A-B-C system. The study focuses on diffusion couples of the type A-(B+C), where the reaction may lead to the formation of two ordered intermediate phases, AB and AC. The goal of the work is to analyze how the interplay between thermodynamic interaction parameters and the initial alloy composition influences the morphology of the reaction zone and the diffusion path in the concentration triangle.

Two simulation approaches were employed. The first is the Stochastic Kinetic Mean-Field (SKMF) method, which describes the system evolution through time-dependent probabilities of site occupation by atoms of different types. In this framework, atomic transport is represented by direct exchanges between neighboring atoms, while the configuration energy of each atom is calculated as a sum of pair interactions with atoms in the first and second coordination shells. The second approach is lattice Monte Carlo simulation using the Metropolis algorithm, where the system evolves through discrete atomic exchanges determined by the change in configurational energy.

The model system considered in this work represents a two-dimensional section of an f.c.c. lattice (the (001) plane). Interatomic interactions are introduced for the first and second coordination shells. Two sets of interaction parameters were analyzed. In the first (symmetric) set, the interactions between A-B and A-C atoms are identical, resulting in a degenerate phase diagram where the ordered phases AB and AC are energetically equivalent. In the second (asymmetric) set, the A-C interaction is stronger than the A-B interaction, which leads to a non-degenerate phase diagram with two distinct three-phase regions involving the ordered compounds.

The simulations show that the combination of negative mixing energies in the first coordination shell and positive mixing energies in the second shell promotes the formation of nearly stoichiometric ordered phases AB and AC with narrow composition ranges. The resulting phase diagrams obtained from simulations reproduce the expected equilibrium phase relations qualitatively.

Reactive diffusion between A and the B-C alloy was simulated for different initial compositions $B(x)/C(1-x)$. The evolution of the system was analyzed in terms of phase maps and diffusion paths constructed in the concentration triangle. The results demonstrate that the morphology of the reaction zone strongly depends on the relative stability of the competing ordered phases and on the B/C ratio in the initial alloy.

Within the SKMF simulations several characteristic regimes of phase formation were observed. When possible, the system tends to avoid the formation of a wide two-phase region containing numerous interfaces. Instead, it often forms a sequential phase arrangement, where layers of the AB and AC phases appear one after another. In such cases the diffusion path in the concentration triangle exhibits a segment approximately parallel to the tie lines between the two ordered phases, followed by a jump from one side of the tie-line region to the other.

However, when the initial B and C concentrations approach the equiatomic composition, the formation of a genuine two-phase region becomes unavoidable. In this regime the diffusion path may split into two branches, corresponding to the coexistence of the AB and AC phases within the reaction zone.

The asymmetry in interaction parameters also significantly influences the diffusion path. When the ordered AC phase is energetically more stable than AB, the diffusion path tends to shift toward the AC side of the concentration triangle even for compositions where the average alloy composition would suggest a trajectory closer to the AB side. This effect reflects the thermodynamic driving force favoring the formation of the more stable ordered phase.

Monte Carlo simulations performed with the same interaction parameters reveal qualitatively similar trends but also important differences. In particular, the tendency toward a strictly sequential phase arrangement is less pronounced in the Monte Carlo results. This difference is attributed to stronger local fluctuations and a less planar interface morphology, which allows the competing phases to interpenetrate and locally form elements of a parallel phase arrangement.

Overall, the results demonstrate that the morphology of the diffusion zone and the selected diffusion path in ternary reactive diffusion are governed by a complex interplay between thermodynamic interaction parameters and the initial composition of the reacting alloys. The comparison between SKMF and Monte Carlo simulations highlights the role of concentration fluctuations and local interface roughness in determining the final morphology of the reaction zone.

The developed modeling approach provides a useful framework for studying phase competition and diffusion path selection in multicomponent systems and may contribute to a better understanding of phase formation processes in reactive diffusion.

Keywords: reactive diffusion, ternary systems, diffusion path selection, phase competition, stochastic kinetic mean-field (SKMF) method, Monte Carlo simulation, diffusion zone morphology.

*Одержано редакцією 15.09.2025
Прийнято до друку 19.10.2025*