

Безпальчук В. М.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ ТА ВПОРЯДКУВАННЯ КІНЕТИЧНИМ СЕРЕДНЬОПОЛЬОВИМ МЕТОДОМ

У роботі представлено опис кінетичного середньопольового методу та його застосування до моделювання спінодального розпаду і впорядкування. Представлено розширення даного методу з врахуванням другої координативної сфери і узагальненням на вакансійний механізм дифузії. Проведено моделювання, оригінальним та розширеними методами, процесу спінодального розпаду і впорядкування для тривимірного випадку з врахуванням дифузійної асиметрії. Представлено залежність параметрів спінодального розпаду (характерної довжини неоднорідності системи та девіації концентрації) від рухливостей компонентів системи і значення коефіцієнта асиметрії. Показано, що швидкість експоненційного наростання девіації визначається повільнішим компонентом і практично не залежить від початкового шуму в системі. Показано вплив асиметрії на впорядкування в процесі дифузії для двокомпонентної системи.

Ключові слова: спінодальний розпад, впорядкування, середньопольовий метод, вакансії, моделювання

Постановка проблеми

Розвиток та удосконалення альтернативних методів атомістичного моделювання (поряд із вже існуючими методами Монте – Карло, методом молекулярної динаміки та ін.) є актуальною задачею в сучасних умовах росту обчислювальних систем. Середньопольові методи при їх застосуванні можуть суттєво знизити час розрахунків комп'ютерного моделювання, збільшити точність обчислень і розмір зразків.

Аналіз останніх досліджень і публікацій та виокремлення частини нерозв'язаної раніше проблеми. Наближення середнього поля для опису дифузії в атомній шкалі розвинув Ж. Мартен [1], а застосування цієї моделі з різкою дифузійною асиметрією було розвинуто в серії робіт З. Ерделі, Д. Беке та їхніх співробітників [2-4]. Зокрема, був передбачений теоретично і перевірений експериментально ефект загострення концентраційного профілю на початковій стадії дифузії. Група Беке-Ерделі також уперше застосувала згаданий метод до утворення впорядкованих фаз на інтерфейсах в процесах реакційної дифузії між системами зі значною різницею парних взаємодій. Для дифузійної пари з решіткою ОЦК і значною асиметрією парних взаємодій був знайдений ефект впорядкування фази типу бета-латуні з концентраціями, значно меншими за стехіометричну. Подальше застосування моделі Мартена до ГЦК решітки надало можливість спостерігати раніше невідомий ефект зміни інкубаційного періоду впорядкованих фаз при взаємній дифузії в залежності від параметра асиметрії [5]. У попередніх роботах застосовувався квазіодновимірний алгоритм для даного методу, у [6] він був модифікований для тривимірного випадку.

В даній моделі, фактично, для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю. Такий середньопольовий підхід був розвинутий, зокрема, А. Хачатуряном [7]. Однак у роботах Хачатуряна і його послідовників кожному вузлу схеми приписується одночасно параметр порядку, що зберігається (концентрація) і локальний параметр порядку, що не зберігається.

Метою статті є модифікація тривимірного кінетичного середньопольового методу та його застосування до моделювання розпаду і впорядкування в бінарному твердому розчині.

Викладення основного матеріалу

Основні положення тривимірного кінетичного середньопольового методу – Kinetic Mean Field (KMF). Основною ідеєю кінетичної моделі середньопольового наближення є опис окремого атома кристалічної решітки одночасно, як окремого атома, і як окремої комірки об'ємом в один атом. Атом може володіти певними макроскопічними параметрами (в даному випадку концентрацією). Основним поняттям моделі є “сірий атом” – атом, концентрація якого знаходиться в межах від 0 або 1. Концентрація в цій моделі розглядається не як концентрація в істинному значенні цього слова, а як певна імовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі решітки.

Величина зміни концентрації в кожному атомі (вузлі) тривимірної решітки визначається відповідно до закону збереження речовини, а саме, різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z C_i(1-C_k)\Gamma_{ik} + \sum_{k=1}^Z C_k(1-C_i)\Gamma_{ki} \quad (1)$$

де C_i – концентрація сорту А в цьому вузлі, C_k – концентрація в k -му сусідньому вузлі з загального числа сусідів Z . $C_i(1-C_k)$ – це імовірність того, що в i -му вузлі знаходиться атом А, а в сусідньому k -му вузлі – атом В, тобто обмін атомів можливий. Γ_{ik} – частота стрибків атомів А з даного вузла в вузол k -го сусіда (і зворотних стрибків атомів В), яка визначається як:

$$\Gamma_{ik}^{AV} = \nu \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E_{ik}^{before}}{kT}\right), \quad (2)$$

де E^{saddle} приймається однаковою для всіх стрибків, а $E_{ik}^{before} = E_i^A + E_k^B$ – енергія системи до стрибка. E_i^A і E_k^B – енергії зв'язку i -того вузла з сусідами коли в даному вузлі знаходиться атом сорту А і В відповідно.

$$\begin{aligned} E_i^A &= V_{AA} \sum_{k=1}^Z C_k + V_{AB} \sum_{k=1}^Z (1-C_k), \\ E_i^B &= V_{AB} \sum_{k=1}^Z C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^Z (1-C_k), \end{aligned} \quad (3)$$

де V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} – енергії парної взаємодії компонентів А і В, енергія взаємодії з вакансіями вважається рівною 0.

Модифікація методу KMF для врахування другої координаційної сфери. Для врахування впливу вузлів з другої координаційної сфери разом із енергіями парної взаємодії для першої координаційної сфери V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} введемо енергії для другої

сфери, і позначимо їх як $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BB}$. Також введемо відповідно енергії змішування $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$, і коефіцієнт асиметрії $\mu = \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{2}$ для другої сфери. Загальна кількість сусідів у кожного вузла тепер буде $Z = Z_1 + Z_2$ сумою сусідів першої і другої координаційної сфери. Перепишемо тепер енергії зв'язку i -того вузла з сусідами наступними чином:

$$\begin{aligned} E_i^A &= V_{AA} \sum_{k=1}^{Z_1} C_k + V_{AB} \sum_{k=1}^{Z_1} (1 - C_k) + \varepsilon_{AA} \sum_{k=Z_1+1}^Z C_k + \varepsilon_{AB} \sum_{k=Z_1+1}^Z (1 - C_k), \\ E_i^B &= V_{AB} \sum_{k=1}^{Z_1} C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^{Z_1} (1 - C_k) + \varepsilon_{AB} \sum_{k=Z_1+1}^Z C_k + \varepsilon_{BB} \sum_{k=Z_1+1}^Z (1 - C_k) \end{aligned} \quad (4)$$

Дану процедуру можна повторити для більшої кількості координаційних схем за необхідності. При цьому потрібно також врахувати необхідність визначення окремих граничних умови для вузлів із другої (або більше) координаційної сфери.

Розширення методу КМФ для вакансійного механізму дифузії. В попередній тривимірній моделі застосовувався обмінний механізм дифузії в твердих тілах, але фізично він майже не реалізується, через значну енергозатратність. Введення вакансій в модель розглядалось в роботі [8], але лише для квазіодновимірного випадку. Тому є необхідність узагальнення даного тривимірного методу для вакансійного механізму дифузії.

Запишемо аналоги рівняння (1) для кожного з трьох компонентів А, В і вакансій V. При цьому врахуємо, що А і В можуть обмінюватись лише з вакансіями.

$$\begin{aligned} \frac{dC_v(i)}{dt} &= -C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} - C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV} + C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} \\ &+ C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dC_A(i)}{dt} = -C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} \quad (6)$$

$$\frac{dC_B(i)}{dt} = -C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV}, \quad (7)$$

де $C_v(i)$, $C_A(i)$ і $C_B(i)$ – концентрації А, В і вакансій в i -тому вузлі. При цьому сума концентрацій всіх компонентів рівна 1.

Значення $\Gamma_{ik}^{AV}, \Gamma_{ik}^{BV}$ тепер будуть частотами обміну атому сорту А (або В) в i -тому вузлі та вакансії в k -тому вузлі. Передекспоненційне значення частоти V , може бути різним для компонент А і В, і залежить від рухливості кожного з компонентів. Тоді Γ_{ik}^{AV} матиме вигляд:

$$\Gamma_{ik}^{AV} = v_{0A} \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E^{before}}{kT}\right), \quad (8)$$

а енергія до стрибка

$$E^{before} = \sum_{i'=1}^Z (C_A(i')V_{AA} + C_B(i')V_{AB}), \quad (9)$$

де i' – номер одного із Z сусідів i -того вузла. Аналогічно буде для Γ_{ki}^{AV} , Γ_{ki}^{BV} .

Отриману систему рівнянь (5-7) можна розв'язувати безпосередньо, але оскільки частота стрибків вакансій набагато більше частот стрибків атомів компонентів А і В (в $1/C_v$ разів), крок по часу потрібно буде брати досить малий. Моделювання за такою системою буде дуже повільним. Тому введемо умову квазістаціонарності для вакансій:

$$\frac{dC_v(i)}{dt} = 0 \quad (10)$$

Припущення квазістаціонарності вакансійної підсистеми базується на тому факті, що коефіцієнт дифузії вакансій на кілька порядків вище коефіцієнтів дифузії обох компонентів. Нові значення вакансій у кожному вузлі будемо знаходити за допомогою ітераційної процедури, на кожному кроці по часу. Для цього перепишемо рівняння (5) з врахуванням умови (10) в такому вигляді:

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{BV}}{\sum_{k=1}^Z (C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} + C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV})} \quad (11)$$

Ітераційний процес буде продовжуватись до моменту виконання умови збіжності $|\bar{C}^{iter+1} - \bar{C}^{iter}| < \xi$, де ξ має бути значно менше значення середньої концентрації вакансій. Обраховані після ітераційної процедури значення концентрацій вакансій будуть використовуватись у рівняннях (6, 7).

Для того, щоб виконувалась умова незмінності суми всіх компонентів, скоректуємо ітераційний процес процедурою нормування

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{S_0}{S} C_v^{iter+1}(i), \quad (12)$$

де S_0 – сума заданих початкових значень концентрацій вакансій, S – сума значень концентрацій вакансій після кожної ітерації. В результаті даної процедури, середнє значення концентрації вакансій в системі буде незмінним.

Результати моделювання методом КМФ процесу спінодального розпаду та впорядкування в двокомпонентній системі. Використавши описані вище методи, було змодельовано процес спінодального розпаду в двокомпонентній системі для решітки ГЦК. Для спрощення розрахунків приймається $E^{saddle} = 0$. Було проведено декілька

модельних експериментів, для яких енергії парної взаємодії $V_{AA} = V_{BB} = -0.1eV$, $V_{AB} = -0.05eV$ і відповідно енергія змішування $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, а також коефіцієнт асиметрії $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$ були однакові. При цьому рухливість повільного компоненту була сталою для кожного випадку, а рухливість швидкого компоненту зменшувалась. Для цього зменшувалось значення частоти ν_B відносно ν_A .

В усіх комп'ютерних експериментах, використовувались граничні умови Борна-Кармана. Температура в процесі моделювання $T = 700 K$, початкові концентрації були: $C_A = C_B = 0.5 - C_v / 2$, $C_v = 2e^{-5}$, так щоб сума була рівна 1. Перед початком моделювання, для ініціації процесу розпаду, в кожному вузлі був доданий невеликий початковий розкид концентрацій навколо середнього значення:

$$C_A = \bar{C} + \delta(2 \cdot rand - 1), \quad \delta \sim 10^{-6}$$

Значення частоти ν_{0B} для швидшого компоненту B бралось близьким до частоти Дебая $\nu_B = 10^{13}$ Гц. Для візуалізації результатів моделювання використовувався програмний пакет OVITO – Open Visualization Tool [10].

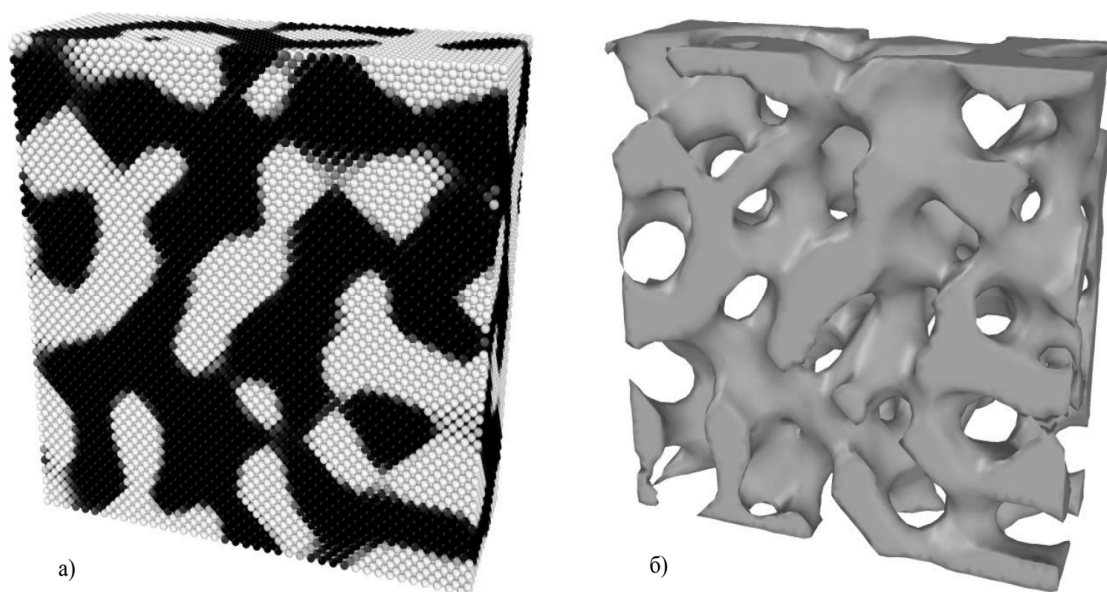


Рис. 1. Спінодальний розпад: а-б) початковий шум в кожному вузлі $\nu_B = 1e+13$ Гц, $\nu_A = 0.1e+13$ Гц, $M = 0 eV$

В процесі моделювання, для різних значень рухливості повільнішого (або однакового) компоненту А, що характеризувались частотами $\nu_A = [1e+13, 0.2e+13, 0.1e+13, 0.05e+13, 0.025e+13]$ Гц, було знайдено залежність від часу характерної довжини неоднорідності системи:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\langle (\Delta C)^2 \rangle}{\langle (\text{grad} C)^2 \rangle}} \quad (13)$$

де C – концентрація компонента у відповідному вузлі,

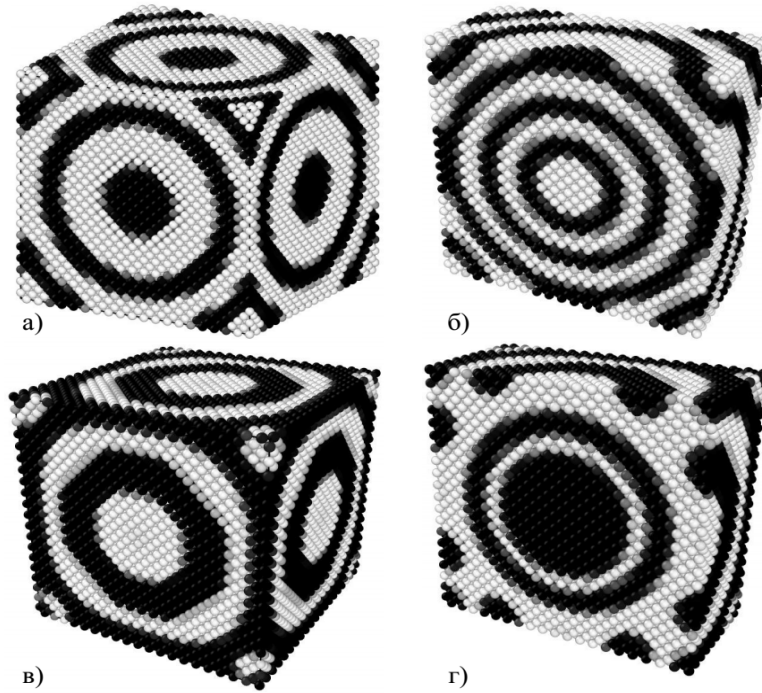


Рис. 2. Спінодальний розпад:

а-б) початковий шум в одному вузлі $v_A = v_B = 1e + 13$ Гц, $M = 0$ eV

в-г) початковий шум в одному вузлі $v_A = v_B = 1e + 13$ Гц, $M = 0.03$ eV.

Для характерних довжин λ середній тангенс кута нахилу, на стадії коалесценції, в осях натуральних логарифмів близький до $\frac{1}{2}$.

Також було знайдено залежність від часу девіації (характеристика ступеню розпаду компонентів)

$$dev = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \sum_j (C_{i,j} - \bar{C})^2}, \quad (14)$$

де \bar{C} – середня концентрація компонента, N – загальна кількість вузлів у системі.

Зазвичай при описі кінетики спінодального розпаду користуються фур'є-перетвореннями концентраційного поля, але для наших цілей достатньо інтегральних характеристик (13) і (14).

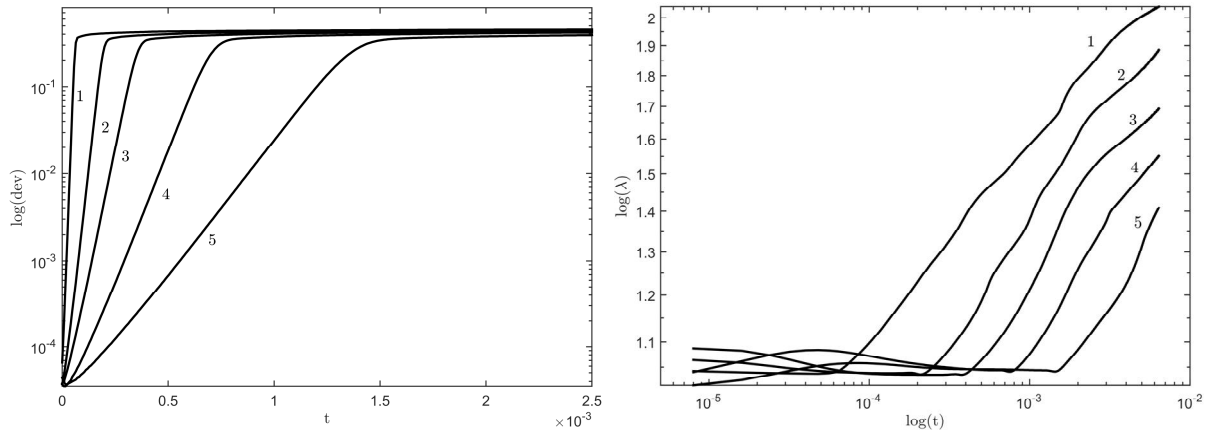


Рис. 3. Логарифмічна залежність девіації dev і характерної довжини λ неоднорідності системи від часу, для різних співвідношень частот: $\nu_B = 1e+13$ Гц; 1) $\nu_A = 1e+13$ Гц, 2) $\nu_A = 0.2e+13$ Гц, 3) $\nu_A = 0.1e+13$ Гц, 4) $\nu_A = 0.05e+13$ Гц, 5) $\nu_A = 0.025e+13$ Гц.

З рис. 3 видно, що при зменшенні рухливості компоненту А, час до розпаду збільшується, при цьому нахил кривої наростання девіації, коли відбувається сам розпад, зменшується.

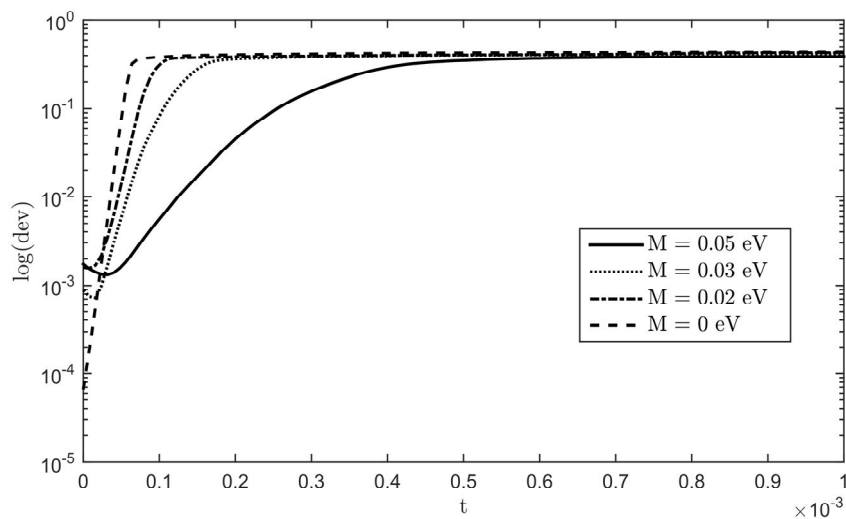


Рис. 4. Логарифмічна залежність девіації від часу, для різних значень коефіцієнту асиметрії.

Моделювання спінодального розпаду було проведено для випадку однакових частот $\nu_A = \nu_B = 1e+13$ Гц, але різних коефіцієнтів асиметрії (рис. 4). У цьому випадку швидкість експоненційного наростання девіації зменшувалась при збільшенні значення асиметрії, кут нахилу λ став близьким до значення 1.

Для перевірки коректності результатів комп'ютерні експерименти були повторені при іншому рівню початкового шуму ($\delta \sim 10^{-8}$), результати при цьому практично не змінилися. Також були повторені експерименти для симетричного початкового шуму, коли початкове відхилення концентрації задається в центральній частині зразка лише в одному вузлі. Очевидно при цьому стартова конфігурація стає набагато симетричнішою (див. рис. 2), але поведінка в часі двох основних параметрів λ , і dev залишається аналогічною.

Комп'ютерні експерименти процесу спінодального розпаду були також проведені для зразків різної форми (рис. 5)

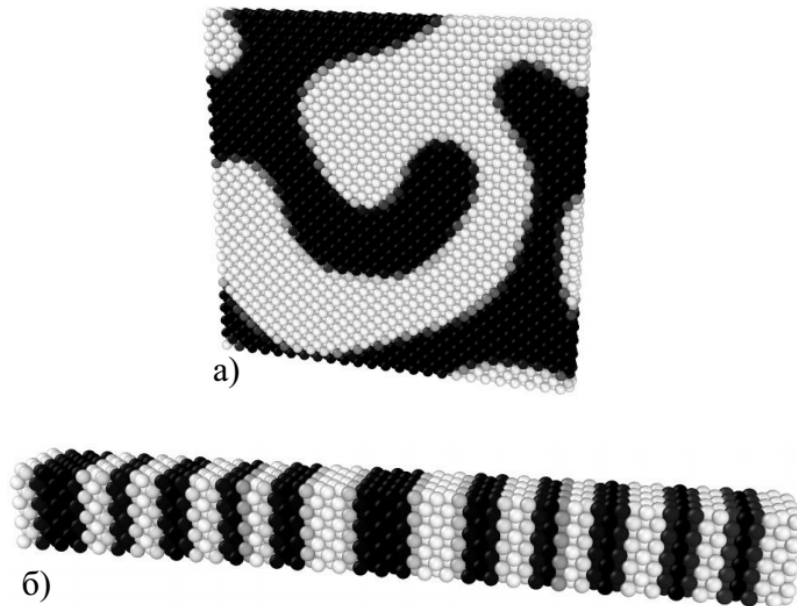


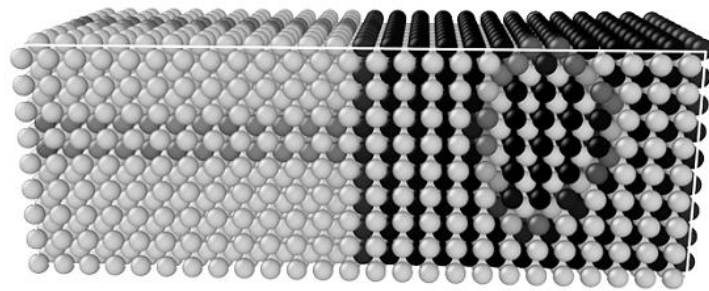
Рис. 5. Спінодальний розпад, початковий шум в кожному вузлі:

а) тонка пластина, б) тонкий стержень

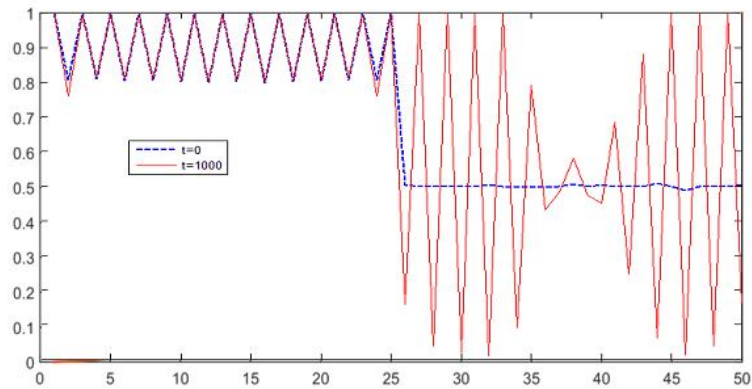
Модифікований метод КМФ з врахуванням другої координаційної сфери був застосований до комп'ютерного моделювання процесу упорядкування в процесі дифузії для двокомпонентної системи з об'ємноцетрованою кубічною ґраткою (ОЦК). Енергія змішування для всіх модельних експериментів впорядкування була рівною $V = -0.03 \text{ eV}$ для першої координаційної сфери і $\varepsilon = 0.03 \text{ eV}$ для другої сфери. Коефіцієнт асиметрії дещо модифікуємо до вигляду $m' = \frac{2ZM \lg e}{kT}$. Температура в процесі моделювання $T = 700 \text{ K}$.

Для моделювання в першому випадку (рис. 6) був взятий зразок половина якого мала середню концентрацію $C_A = 0.9$ ($C_B = 1 - C_A$), а інша половина концентрацію $C_A = 0.5$. При цьому в зразку був доданий невеликий початковий шум концентрацій навколо середнього значення вздовж осей ОХ-ОУ вигляду $C_A = \bar{C} + \delta(2 \cdot \text{rand} - 1)$. Коефіцієнт асиметрії був рівний 0. Як результат в кінці процесі упорядкування можна побачити утворення антифазного домену.

У другому випадку (рис. 7) концентрації були $C_A = 0.9$ для першої половини зразка і $C_A = 0.1$ для другої. У цьому випадку зразки були промодельовані з різними коефіцієнтами асиметрії $m' = 0$ і $m' = -4$. Зміна коефіцієнту асиметрії вплинула хід впорядкування в процесі дифузії компоненту А і компоненту В.

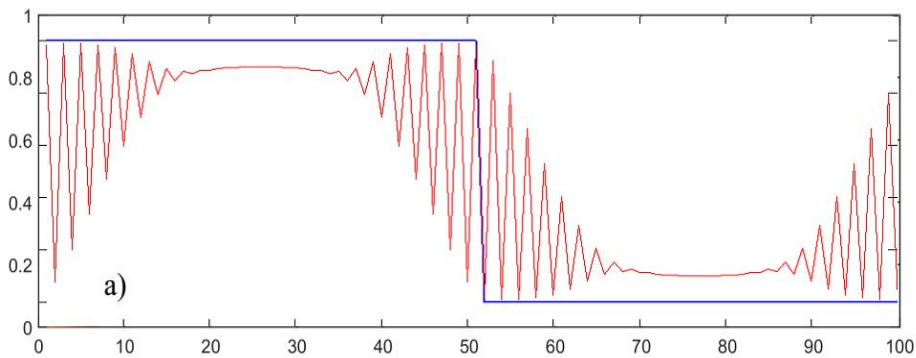


а)

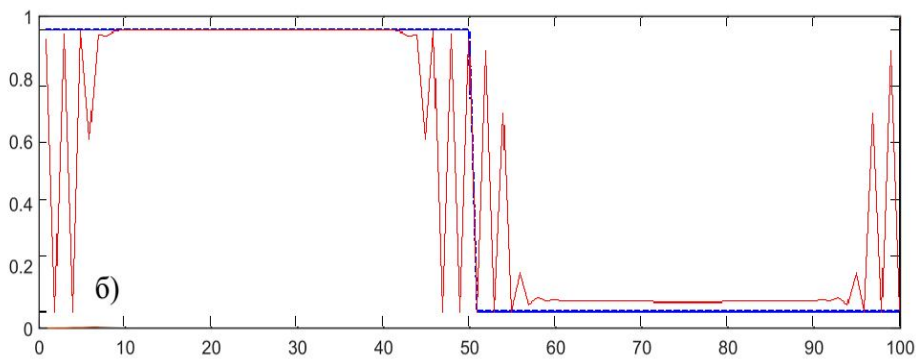


б)

Рис. 6. Впорядкування із початковим шумом вздовж осей ОХ-ОУ:
а) тривимірний зразок, б) концентраційний профіль зразка вздовж вісі ОХ



а)



б)

Рис. 7. Концентраційні профілі зразка по вісі ОХ для випадку впорядкування з різною асиметрією : а) $m'=0$, б) $m'=-4$

Висновки

Кінетичний середньопольовий метод узагальнений на вакансійний механізм із використанням наближення квазістаціонарності вакансій і застосований до моделювання кінетики спінодального розпаду. Також даний метод розширений для врахування другої координаційної сфери і застосований до моделювання процесу впорядкування в бінарній системі.

Як і слід було очікувати, процес спінодального розпаду природнім чином поділяється на наступні стадії – (1) утворення «кістяка» структури (вихід на константу характерного розміру неоднорідності), (2) експоненційне наростання девіації, (3) коалесценція.

Параметри спінодального розпаду практично не залежать від початкового шуму. Коефіцієнт асиметрії помітно впливає на процес впорядкування в процесі дифузії двох компонент.

Основні результати комп'ютерних експериментів співпадають із результатами феноменологічної теорії [9] з урахування нерівноважного розподілу вакансій.

Подяки

Автор вдячний проф. А. М. Гусаку., PhD habil. Z. Erdélyi та доц. М. О. Пасічному за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів. Робота була підтримана європейською програмою FP7-PEOPLE-2013-IRSES (грантова угода: PIRSES-GA-2013-612552), а також, частково, грантом МОН України.

Список використаної літератури

1. Martin G. Atomic mobility in Cahn's diffusion model / G. Martin // *Phys. Rev. B* – 1990. – №41. – P. 2279-2283.
2. Erdélyi Z. Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility / Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke // *Phys. Rev. B*. – 2004. – №69(11).
3. Erdélyi Z. Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys / Z. Erdélyi et al. // *Science*. – 2004. – №306. – P. 1913-1915.
4. Erdélyi Z. Interface Sharpening instead of Broadening by Diffusion in Ideal Binary Alloys / Z. Erdélyi, I. Szabó, D. Beke // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – №89.
5. Erdélyi Z. Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. / Z. Erdélyi, D. Beke, A. Taranovsky // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – №92(13).
6. Storozhuk N. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion / N. Storozhuk, K. Sopiga, A. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2013. – №93. – P. 1999-2012.
7. Khachaturyan A. *Theory of Structural Transformations in Solids*. / A. Khachaturyan. – Dover Publications, 2008. – 592 p.
8. Erdélyi Z. Kinetic of surface segregation and spinodal decomposition in thin-films - generalization of Martin's model for vacanz mechanism / Z. Erdélyi, H. Bakker, and D. L. Beke // *Acta Univ. Deb.* – 2002. – №34-35. – P. 321-337.
9. Tyutyunnyk N. V. Role of non-equilibrium vacancies in spinodal decomposition. / N. V. Tyutyunnyk, A. M. Gusak // *Ukr. J. Phys.* – 2012. – №57. – P. 628-635.

10. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – №18(01)

References

1. Martin G. (1990). Atomic mobility in Cahn's diffusion model. *Phys. Rev., B* 41, 2279-2283.
2. Erdélyi Z., Katona G. L., Beke D. L. (2004). Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility. *Phys. Rev. B.*, 69(11).
3. Erdélyi Z et al. (2004). Transient Interface Sharpening in Miscible Alloys. *Science*, 306, 1913-1915.
4. Erdélyi Z., Szabó I., D. Beke (2002). Interface Sharpening instead of Broadening by Diffusion in Ideal Binary Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 89.
5. Erdélyi Z., D. Beke, Taranovskyy A. (2008) Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. *Appl. Phys. Lett.*, 92(13).
6. Storozhuk N., Sopiga K., Gusak A. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93, 1999-2012.
7. Khachaturyan A. (2008). *Theory of Structural Transformations in Solids*. Dover Publications.
8. Erdélyi Z., Bakker H. and Beke D. L. (2002). Kinetic of surface segregation and spinodal decomposition in thin-films - generalization of Martin's model for vacancy mechanism. *Acta Univ. Deb.*, 34-35, 321-337.
9. Tyutyunnyk N. V., Gusak A. M. (2012). Role of non-equilibrium vacancies in spinodal decomposition. *Ukr. J. Phys.*, 57, 628-635.
10. Stukowski A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18(01)

Summary

V.M. Bezpachuk

KINETIC MEAN FIELD SIMULATION OF SPINODAL DECOMPOSITION AND ORDERING

The paper presents a general description and application of the Marten-Erdelyi-Beke kinetic mean field method (KMF) for atomistic computer simulation. KMF model [1-5] had been used by Beke et al. to study the diffusion of asymmetric systems [4] during the last 10 years. Asymmetry of diffusion means, as a rule, that one of the components of diffusion couple is much more fusible and therefore all diffusion coefficients strongly depend on the concentration, varying by several orders within the allowable concentration range. Asymmetry coefficient was used in this paper for simulation of 3D spinodal decomposition.

Purpose

The research aims at the improvement of the KMF method and simulation with it the process of the ordering and spinodal decomposition in 3D sample.

Result

The original 3D method was generalized for vacancy diffusion mechanism with quasi-stationary approximation of vacancies at three-dimensional case. The non-vacancy algorithm was expanded for the second coordination sphere. All modification of this method was made based on three-dimensional KMF model [6]. This model determines that concentration prescribes to a particular site (atom). Rate of change of concentration in each site of sample is define d according to matter conservation and corresponding local flux density balance at each site.

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z C_i(1-C_k)\Gamma_{ik} + \sum_{k=1}^Z C_k(1-C_i)\Gamma_{ki},$$

where C_i is the concentration of A component at this site, C_k – is the concentration in the k -th neighbouring site with Z (total number of nearest neighbours). $C_i(1-C_k)$ is the probability that the i -th site is occupied by A component atom, and the neighbouring k -th site is occupied by B component atom, Γ_{ik} is the probability of an exchange of atoms per unit time.

Conclusion

The simulation, by generalized KMF method for three-dimensional sample case, was made. Using the original and the expanded methods the computer simulation of spinodal decomposition for binary system, was made, using different asymmetry coefficients and values of components mobility. The dependences of the spinodal decomposition parameters (the characteristic inhomogeneity and deviation of concentration) on the mobilities of components and on the asymmetry coefficient are presented. The exponential growth rate of the deviation is determined by the slow component and is practically independent on the initial noise in the system. Expanded model of KMF for simulation of ordering in binary diffusion couples with body-centered cubic coherent lattice, are suggested.

Keywords: spinodal decomposition, ordering, mean-field method, vacancies, atomistic modeling.

Стаття надійшла 22_09_2015
Прийнято до друку 28_09_2015