

О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук

МОНТЕ-КАРЛО ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ Ni_3Al

У роботі представлена комп'ютерна модель для симуляції протікання дифузії у ГЦК сплаві із забезпечення правильної структури типу $L1_2$ у рівновазі із розупорядкованим твердим розчином з врахуванням залежності енергій взаємодії атомів від локального оточення за методом Монте-Карло. Досліджено залежність ступеня впорядкованості у гомогенному впорядкованому сплаві від параметрів системи та визначено мінімально необхідну їх кількість для забезпечення керованості параметра дальнього порядку. За допомогою розробленого алгоритму отримано значення рівноважних концентрацій в фазі Ni_3Al і твердому розчині при конкретній температурі, які відповідають експериментальній діаграмі стану $Al-Ni$.

Ключові слова: фазові переходи першого роду, фазова рівновага, упорядкування типу $L1_2$, стехіометрія, бінарний сплав, метод Монте-Карло.

Вступ

Для більшості ситуацій, що зустрічаються в реальних системах, характерні реакції з виникненням сполук, які відповідають переходам першого роду по відношенню до материнських фаз. Саме такі системи становлять на сьогодні найбільший технологічний інтерес, особливо в контексті високих технологій, коли мова йде про твердофазні реакції у мультишарах, тонких плівках, нанокристалічних матеріалах. Аналітичний опис подібних процесів у наноб'ємах ускладнюється через суттєву неоднорідність системи в контактній зоні [2].

При вивченні фазової рівноваги у системах із проміжними фазами з вузьким інтервалом гомогенності (крім майже чистих сполук) стандартні мікроскопічні моделі не дають задовільного аналітичного опису. Це унеможливило чисельне моделювання процесів фазових перетворень при переходах першого роду, кластероутворення, фазової рівноваги для широкого класу твердих хімічних сполук з високим ступенем впорядкованості у розташуванні атомів. Тому актуальним залишається пошук альтернативних шляхів, серед яких, зокрема, чисельне МК-моделювання сплавів за моделлю Ізінга, яку у даній роботі запропоновано модифікувати шляхом введення залежності енергій взаємодії атомів від оточення [3]. Описана нижче методика застосована до реальної системи із заданою діаграмою стану для дослідження атомних процесів у них методом Монте-Карло.

Опис моделі

Нашою пріоритетною задачею було створення комп'ютерної моделі для симуляції протікання дифузії, яка б мала строгий критерій належності атома до певної фази. Цю умову можна задовольнити шляхом введення у традиційну схему Монте-Карло залежності енергій парної взаємодії атомів від локального оточення.

В даному алгоритмі вперше сформульовані і застосовані два правила залежності парних енергій від локального оточення взаємодіючих атомів в гранецентрованій кубічній решітці з упорядкуванням типу $L1_2$. Будемо вважати, що атом деякого сорту X ($X = A, B$) має різні властивості в середовищі твердого розчину й упорядкованої фази, тобто змінює якість, що зручно уявляти як зміну сорту атома. Будемо у зв'язку з цим розрізняти сорти X і X' одного і того ж атома в розчині і в упорядкованій фазі

відповідно і задавати для нього в цих станах різні енергії парної взаємодії. Оскільки в гранецентрованій кубічній решітці з упорядкуванням типу $L1_2$ атоми сорту A і B мають різне оточення сформулюємо наступні два правила:

1. атом сорту A , який знаходиться в центрі граней куба, переходить в A' тоді і тільки тоді, коли в двох із трьох площин ((100) , (010) , (001)) першої координаційної сфери всі вузли зайняті атомами A , A' , V , а в третій площині всі вузли першої координаційної сфери зайняті атомами B , B' , V ;

2. атом сорту B , який знаходиться на вершинах граней куба, переходить в B' тоді і тільки тоді, коли всі вузли в його першій координаційній сфері зайняті атомами A , A' , V .

Згідно описаного вище правила переозначення сорту атомів допускаються наступні типи взаємодії:

- у розчині: $A-A$, $B-B$, $A-B$;
- у впорядкованій фазі: $A'-B'$, $A'-A'$;
- розчин-фаза: $A'-B$, $A-B'$, $A'-A$.

Більшу половину часу розробки алгоритму для отримання рівноважних значень дальнього порядку і реальних кривих міжфазної рівноваги було затрачено на підбір конфігурацій парних енергій. Нами було досліджено скільки відсотків складає кожен тип зв'язку від загальної кількості зв'язків. В упорядкованій фазі при дальньому порядку $\sim 0,95$ найбільше зв'язків типу: $A'-B'$, $A'-A'$. В подальшому взаємодія типу $A'-A$ буде відноситись до упорядкованої фази. В твердому розчині з концентрацією компонента $B \sim 13\%$ найбільше зв'язків типу: $A-A$, $A-B$. Інші типи взаємодії не вносять значний вказал а ні в упорядкованій фазі, а ні в твердому розчині. Методом спроб виявилось доцільним енергетично не розрізняти B і B' , тобто $\Phi_{A'B} = \Phi_{AB'} = \Phi_{A'B'}$. Таким чином кількість типів взаємодії, які ми формально розділяємо, зменшилось до шести:

- у розчині: $A-A$, $B-B$, $A-B$;
- у впорядкованій фазі: $A'-A'$, $A'-A$, $A'-B$.

Було введено енергію впорядкування твердого розчину (1) і енергію впорядкування фази (2).

$$\Omega = 2\Phi_{AB} - \Phi_{AA} - \Phi_{BB} \quad (1)$$

$$\Omega' = 2\Phi_{A'B} - \Phi_{A'A'} - \Phi_{BB} \quad (2)$$

При чому абсолютне значення енергію впорядкування фази менше ніж абсолютне значення енергії впорядкування твердого розчину (3).

$$|\Omega'| < |\Omega| \quad (3)$$

В упорядкованій фазі взаємодія типу $A'-A'$ значно сильніша ніж взаємодія $A-A$ у розчині, і оскільки він є основним компонентом, то абсолютне значення повної енергії упорядкованої фази більше ніж у твердому розчині.

Енергія зв'язку атома сорту A' з атомом сорту B і енергія зв'язку атома сорту A з атомом сорту B вважається однаковою, тобто $\Phi_{A'B} = \Phi_{AB}$. Таким чином ми накладаємо в'язь на формальний початок відліку енергії для упорядкованої фази і твердого розчину. У твердому розчині розглядаємо симетричний випадок, коли енергія зв'язку між парою атомів сорту B і парою атомів сорту A вважається однаковою. В упорядкованій фазі енергія взаємодії $A'-A'$ і $A'-A$ приймаємо рівною, тобто $\Phi_{A'A'} = \Phi_{A'A}$.

Оперування лише двома ступенями вільності накладає додаткову в'язь. Змінюючи Ω і Ω' ми змажемо контролювати лише два параметри модельної системи. Наприклад, при дослідженні рівноваги між упорядкованою фазою і твердим розчином ми зможемо контролювати рівноважну концентрацію в розчині і в фазі, але не зможемо вплинути на параметр дальнього порядку в фазі.

Комп'ютерна модель для упорядкованої структури типу $L1_2$

Для дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі слід виконати такий алгоритм. Модельною системою є бінарний сплав заміщення з ідеальною гранецентрованою кубічною граткою з упорядкуванням типу $L1_2$. Всі вузли решітки в початковому стані розташовуємо в ідеальному порядку. Якщо сума індексів, які відповідають за координати вузлового положення, парна тоді ми переходимо до вибору атома, який займе вузлове положення. В протилежному випадку змінюємо індекси. Вибір атома проходить досить просто: якщо індекс, який відповідає за z координату непарний то у вузлове положення поміщаємо атом В. В іншому випадку визначаємо парність індексу, який відповідає за x координату. Якщо він парний тоді у вузлове положення поміщаємо атом В, інакше – атом А. У наш зразок вводиться одна вакансія, більша кількість не дає жодних переваг при розрахунках. Застосовуються періодичні межові умови Борна – Кармана.

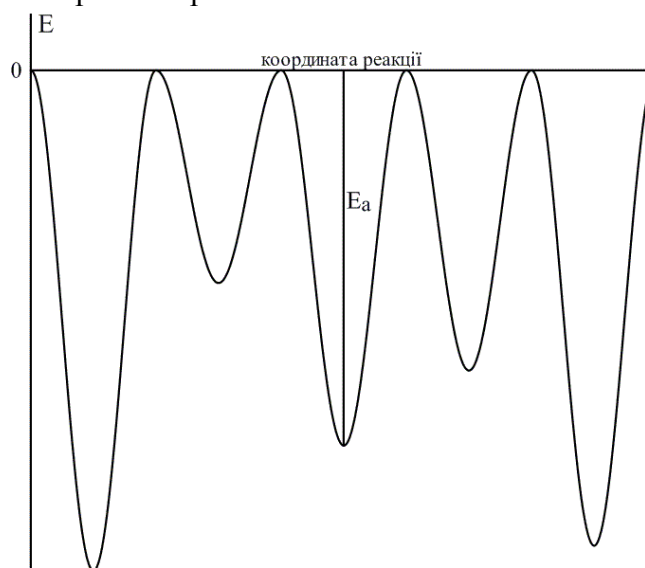


Рис. 1. Визначення енергії активації, при однакових енергіях сідлової конфігурації.

Зміна сорту атомів відбувається після введення вакансії. Оскільки трьохвимірний масив заповнений на половину, то під кожним вузлом є можливість ставити «мітку». Під атомами сорту А, А' вказується кількість сусідніх атомів сорту В і В' у відповідних площинах першої координаційної сфери. Під атомами сорту В, В' вказується кількість сусідніх атомів сорту В і В' у першій координаційній сфері. Мітка під вакансією зануляється. В залежності від мітки атоми можуть змінити сорт. Під час зміни сорту атома А на А', або навпаки враховується не тільки мітка а і наявність вакансії у відповідній площині першої координаційної сфери.

Дозволяються «стрибки» атомів у вакансію лише з першої координаційної сфери. Взаємодія з вакансією приймається рівною нулю. Взаємодія між атомами вважається парною. Енергія активація стрибка атома є різницею енергії системи у сідловій точці при стрибку та її енергії при вузловому положенні атома [2]. При цьому енергія сідлової конфігурації приймається однаковою для усіх стрибків та вибирається за умовний початок відліку енергії, таким чином енергія активації рівна енергії у вузловому положенні, узятій зі знаком «мінус» (рис. 1).

Відповідно до алгоритму моделювання обраховуємо енергію зв'язку атомів, сусідніх з вакансією, зі своїми сусідами. Потім за формулою (4) обчислюється імовірність того, що у наступній конфігурації саме i -тий атом серед дванадцяти сусідів

опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце. Очевидно, імовірності (4) нормовані на одиницю

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^12 e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad (4)$$

де E_i – енергія активації стрибка i -того сусіда, k – стала Больцмана, T – температура.

Згенерувавши випадкове число ми визначаємо до якого проміжку імовірності воно належить. Після чого атом з відповідною енергією зв'язку здійснює «стрибок» [2]. Атом, який здійснив «стрибок» і його ближні сусіди до «стрибка» і після можуть змінити свій сорт за описаним вище правилом. Сім нових сусідів вакансії можуть перейти до штрихованого стану. Сім старих сусідів вакансії можуть перейти до не штрихованого стану. Чотири спільних найближчих сусіда для вакансії і атома, що здійснив «стрибок», можуть будь-яким чином змінитися. Як тільки атом зайняв вакантне місце спочатку змінюються «мітки», а уже потім відповідно може змінитися сорт атомів. Під час зміни сорту атома A на A' , або навпаки враховується не тільки мітка a і наявність вакансії у відповідній площині першої координаційної сфери.

Алгоритм дозволяє здійснювати «стрибки» атома у кожному циклі програми. Для відслідковування змін в часі ми користувалися поняттям «Монте-Карло кроку»; кількість стрибків вакансії розділена на кількість атомів у системі. Час, розрахований у таких одиницях при достатній статистиці пропорційний фізичному часу [5].

Значення дальнього порядку можна визначити за формулою (5)

$$\eta = 1 - \frac{N_X^{(B)}}{0.75 \cdot N^{(B)}} \quad (5)$$

де $N^{(B)}$ – кількість вузлів підрешітки B (вузлів, зайнятих B' при ідеальному упорядкуванні), $N_X^{(B)}$ – кількість атомів сорту X ($X=A, A'$) на підрешітці B [4].

Після виходу параметра дальнього порядку на асимптоту ми визначаємо рівноважне значення дальнього порядку як усереднення асимптотичних значень.

Фазова рівновага α' -розчин в системі Al-Ni та чисельна модель для її опису

Розглянемо діаграму стану Al-Ni. На рис. 2 представлена діаграма стану згідно довідника [1], на якій зедання Al_3Ni_5 не вказано.

З боку Ni нонваріантне (при постійному тиску) перетворення при 1385°C є евтектичним, а при температурі 1395°C – перитектичним. Під час останнього перетворення утворюється з'єднання $AlNi_3$, яке на діаграмі стану позначається α' , але в ряді випадків зустрічається позначення γ' -фаза.

Частина діаграми стану Al-Ni, яка відповідає рівновазі фази $AlNi_3$ і твердого розчину, було дигіталізовано за допомогою прикладних математичних програмних пакетів. Крива фази $AlNi_3$ лежить в інтервалі від 76,8 % (ат.) при температурі 600°C і до 75 % (ат.) при -1385°C . Крива твердого розчину на основі Ni лежить в інтервалі від 89,3 % (ат.) при температурі 600°C і до 78,8 % (ат.) при -1385°C . Область, обмежена цими двома кривими відповідає області, в якій обидві фази знаходяться в рівновазі одна з одною [1].

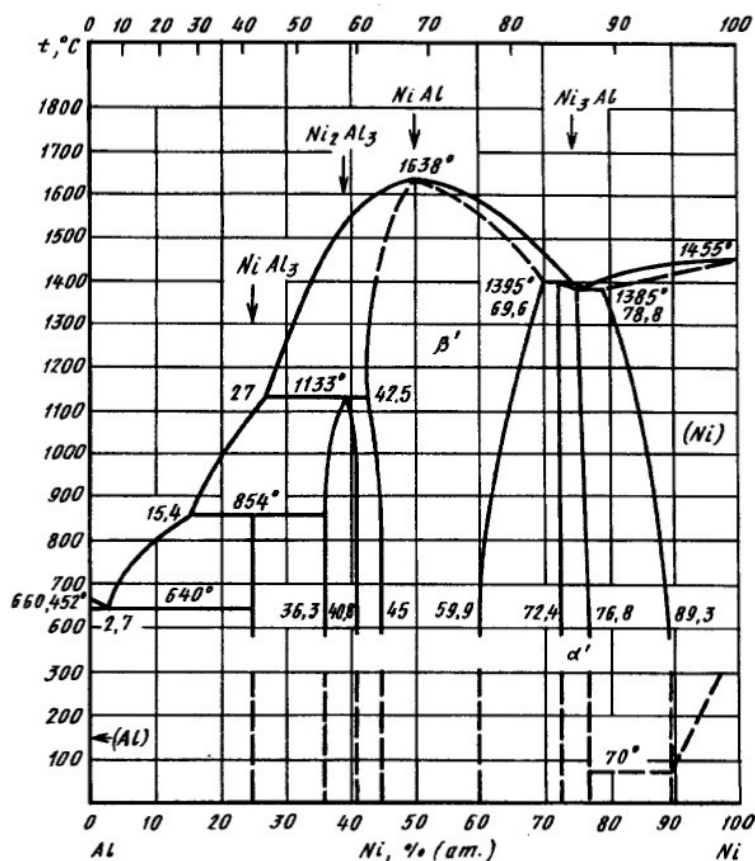


Рис 2. Діаграма стану Al-Ni.

Основною метою було розробити алгоритм отримання реальних кривих рівноваги між фазою AlNi_3 і твердим розчином на основі Ni. Модельною системою знову виступає бінарний сплав заміщення з ідеальною гранецентрованою кубічною ґраткою.

Алгоритм для побудови рівноважної фазової діаграми станів у випадку нульової середньої кривизни міжфазної границі відрізняється від алгоритму дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі лише початковими умовами. Більшу частину всіх вузлів решітки в початковому стані розташовуємо згідно упорядкування типу L_{12} . Решту вузлів заповнює твердий розчин з концентрацією атомів сорту B, близькою до очікуваної рівноважної. Конфігурація атомів в об'ємі розчину і на межі з упорядкованою областю задається без врахування жодних кореляцій. Межі поділу цих областей з обох боків проходять вертикально по всій довжині ґратки і, в силу періодичних межових умов, є нескінченними [2].

Введення однієї вакансії і зміна сорту атомів відбувається аналогічно алгоритму дослідженню рівноважного дальнього порядку. Далі визначається енергія активації і за формулою (4) визначаємо імовірність того, що у наступній конфігурації саме i -тий атом серед дванадцяти сусідів опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце. Згенероване випадкове число визначає який саме атом займе вакантне місце. Після кожного «стрибка» атома змінюються «мітки», що в свою чергу може призвести до зміни сорту атомів.

Для відслідковування змін в часі ми користувалися поняттям «Монте-Карло кроку».

Після дифузійної релаксації системи (вихід часової залежності об'єму впорядкованої фази на асимптоту) рівноважну концентрацію в розчині та упорядкованій фазі обчислюємо, виходячи із збереження кількості атомів.

Результати

При дослідженні рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі з упорядкуванням типу $L1_2$ за допомогою розробленого нами алгоритму виявилось, що система може прийти до одного і того ж значення рівноважного дальнього порядку при різних наборах парних енергій. Змінюючи парні енергії Φ_{AA} і $\Phi_{A'A'}$, зафіксувавши при цьому $\Phi_{A'B}$, ми отримали ізолінію рівноважного дальнього порядку при температурі 800°C (рис. 3). Залежність парної енергії Φ_{AA} від $\Phi_{A'A'}$ виявилася лінійною.

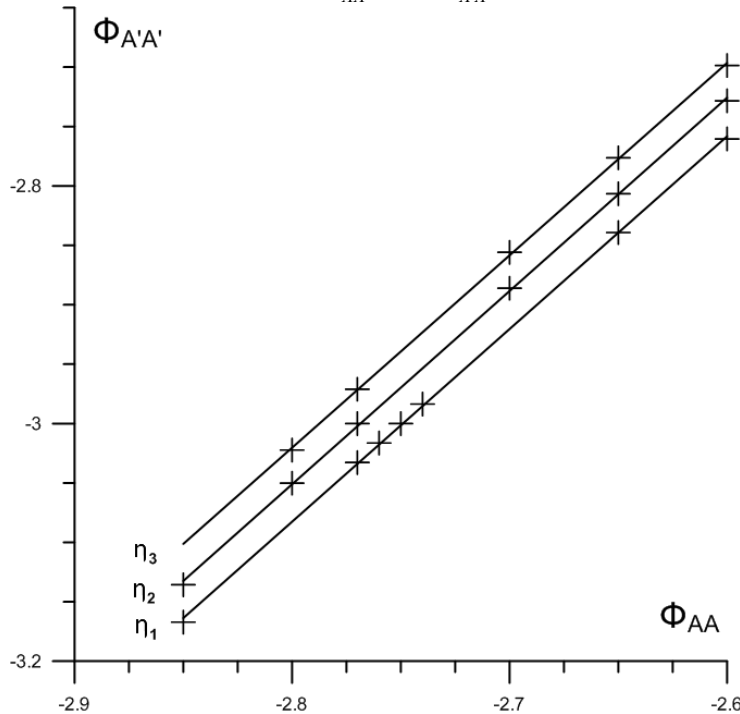


Рис. 3. Сімейство паралельних ізоліній рівноважного дальнього порядку при $T = 800^\circ\text{C}$. Значення рівноважного дальнього порядку наступні: $\eta_1 = 0.96726$, $\eta_2 = 0.94628$, $\eta_3 = 0.90008$.

Були визначені набори парних енергій які відповідають наступним значенням рівноважного дальнього порядку: $\eta_1 = 0.96726$, $\eta_2 = 0.94628$, $\eta_3 = 0.90008$. На рисунку 3 зображено три прямі, які утворюють сімейство паралельних ізоліній рівноважного дальнього порядку.

Комп'ютерний експеримент з дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі з використанням розробленого алгоритму проводився при наступних потенціалах парної взаємодії:

$\Phi_{A'B} = \Phi_{AB} = -3.3 \cdot kT_0$, $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = X \cdot kT_0$, $\Phi_{A'A'} = \Phi_{A'A} = Y \cdot kT_0$, де k – стала Больцмана, $T_0 = 1000^\circ\text{C}$.

Середнє арифметичне тангенса кута нахилу трьох паралельних ізоліній рівноважного дальнього порядку $\text{tg}\alpha = 1.6226775$.

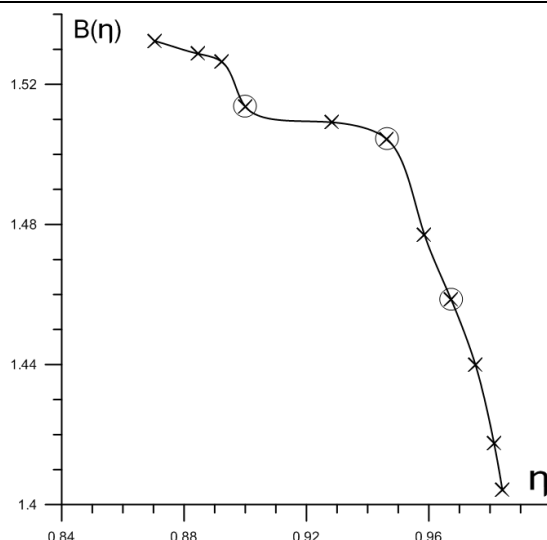


Рис. 4. Залежність вільного члена від рівноважного дальнього порядку. Точки, зображені хрестиками вписаними в коло визначені безпосередньо із рівнянь для η_1 , η_2 і η_3 .

$$Y = k \cdot X + B(\eta) \quad (6)$$

Залежність вільного члена рівняння прямої (6) від рівноважного дальнього порядку наведено на рис 4.

Три точки відмічені хрестиками вписаними в коло було визначено безпосередньо із рівнянь прямих, які відповідають ізолініям зображеним на рис. 4. Знаючи тангенс кута нахилу ізоліній досить провести один комп'ютерний експеримент з визначення рівноважного значення дальнього при одному конкретному наборі парних енергій і тоді ми зможемо визначити значення вільного члена із рівняння 6.

Таким чином знаючи тангенс кула нахилу ізоліній і залежність вільного члена від рівноважного дальнього порядку можна наперед сказати який набір парних енергій відповідатиме конкретному рівноважному дальньому порядку.

Залежність параметра дальнього порядку від температури є одним із критеріїв «життєздатності» створеного алгоритму. Підкреслимо що температура, в рамках моделі, виступає лише як множник при визначенні поточних значень парних енергій, тобто $\Phi_{AB}^T = \Phi_{AB} \cdot T_0 / T$. Очевидно, знаючи залежність вільного члена від параметра дальнього порядку і тангенс кута нахилу ізоліній, можна визначити поточні значення парних енергій, які будуть відповідати експериментальному значенні рівноважного параметра дальньому порядку в стехіометричній фазі при певній температурі.

Пріоритетним завданням було підібрати точки фазової рівноваги у змодельованій системі між впорядкованою фазою α' та твердим розчином за фазовою діаграмою системи Al-Ni шляхом варіювання парних міжатомних енергій, залежних від локального порядку.

За допомогою створеного нами алгоритму дослідження фазової рівноваги було отримано значення рівноважних концентрацій в фазі α' і твердому розчині. Отримані концентрації відповідають значенням рівноважних концентрацій, наведених на реальній діаграмі стану при температурі 1223 °C (рис. 5). Комп'ютерний експеримент з дослідження фазової рівноваги проводився при наступних потенціалах парної взаємодії:

$\Phi_{A'B} = \Phi_{AB} = -5,04488 \cdot kT_0$, $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = -3.83716 \cdot kT_0$, $\Phi_{A'A'} = \Phi_{A'A} = -4.25 \cdot kT_0$,
де k – стала Больцмана, $T_0 = 1000$ °C.

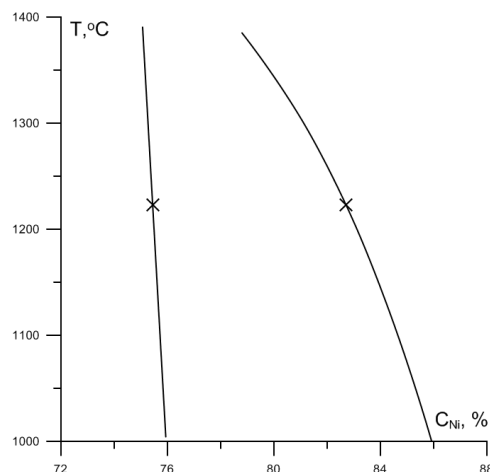


Рис. 5. Частина діаграми стану Al-Ni, яка відповідає рівновазі фази AlNi_3 і твердого розчину. Точки, отримані шляхом МК-моделювання позначено хрестиками.

Отримавши значення рівноважних концентрацій в фазі Ni_3Al і твердому розчині, які відповідають діаграмі стану, ми продемонстрували можливість побудови реальних кривих фазової рівноваги за допомогою комп'ютерної моделі.

Висновки

В даній роботі вперше описана модифікація традиційної схеми Монте-Карло з урахуванням залежностей потенціалів парної взаємодії атомів від локального оточення взаємодіючих атомів в об'ємній грані центрованої кубічної ґратці з упорядкуванням типу $L1_2$.

Більша частина роботи полягала в знаходженні і мінімізації наборів парних енергій, при яких результати комп'ютерної симуляції відповідали б результатам реальних експериментів.

На основі модифікації традиційної схеми Монте-Карло розроблено:

1) алгоритм дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі з упорядкуванням типу $L1_2$. Застосувавши розроблений алгоритм виявилось що система може прийти до одного і того ж значення рівноважного дальнього порядку при різних наборах парних енергій. Результати дослідження рівноважного дальнього порядку наступні:

- побудовано ізолінії рівноважного дальнього порядку;
- ізолінії утворюють сімейство паралельних прямих;
- визначено тангенс кута нахилу ізоліній рівноважного дальнього порядку;
- побудовано графік залежності вільного члена від параметра рівноважного дальнього порядку;

2) алгоритм побудови частини реальної діаграми стану Al-Ni, яка відповідає рівновазі фази Ni_3Al і твердого розчину на основі Ni. Отримано значення рівноважних концентрацій в фазі Ni_3Al і твердому розчині при температурі 1223°C , які відповідають діаграмі стану. Таким чином продемонстровано можливість побудови реальних кривих фазової рівноваги за допомогою комп'ютерної моделі.

Література

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / [С. П. Алисова, О. А. Банных, Н. Р. Бочвар и др.] ; под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

2. Ковальчук А. О. Дослідження термодинаміки розпаду сплаву в наносистемах у результаті фазового переходу першого роду шляхом моделювання вакансійної дифузії методом Монте-Карло / А. О. Ковальчук // Український фізичний журнал. – 2001. – № 12 – С. 1304–1309.

3. Кравчук О. В. Монте-Карло моделювання утворення стехіометричних проміжних фаз із сильною залежністю міжатомної взаємодії від ближнього порядку / О. В. Кравчук, А. О. Ковальчук // Вісник Черкаського національного університету. – 2013. – Вип. 16 (269). – С. 58–64.

4. Oramus P. Monte Carlo computer simulation of "order-order" kinetics in $L1_2$ – ordered Ni_3Al binary system / P. Oramus, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, C. Massobrio, W. Pfeiler // Phys. Rev. – 2001. – Vol. 63. – P. 174109.

5. Pasichnyy M. O. Modeling of Phase Competition and Diffusion Zone Morphology Evolution at Initial Stages of Reaction Diffusion / M. O. Pasichnyy, A. M. Gusak Defect // Diffusion Forum. – Vols. 237–240. – 2005. – P. 1193–1198.

6. Kozubski R. Long-range order kinetics in Ni_3Al – based intermetallic compounds with $L1_2$ –type superstructure / R. Kozubski // Materials Science. – 1997. – Vol. 41. – P. 1–59.

Аннотация. *А.В. Кравчук, А.А. Ковальчук. Монте-Карло численное моделирование фазового равновесия в системе Ni_3Al . В работе представлена компьютерная модель для симуляции протекания диффузии в ГЦК сплаве с упорядочением типа $L1_2$ в равновесии с разупорядоченным твердым раствором с учетом зависимости энергий взаимодействия атомов от локального окружения методом Монте-Карло. Исследована зависимость степени упорядоченности в гомогенном упорядоченном сплаве от параметров системы и определено их минимально необходимое количество для обеспечения управляемости параметра дальнего порядка. С помощью разработанного алгоритма получено значение равновесных концентраций в фазе Ni_3Al и твердом растворе при конкретной температуре, которые соответствуют экспериментальной диаграмме состояния Al-Ni.*

Ключевые слова: фазовые переходы первого рода, фазовое равновесие, упорядочения типа $L1_2$, стехиометрия, бинарный сплав, метод Монте-Карло.

Summary. *O.V. Kravchuk, A.O. Kovalchuk. Monte Carlo numerical simulation of phase equilibrium in the Ni_3-Al system. The article presents a computer model for simulating the diffusion process in FCC alloy with the $L1_2$ -type ordered structure in balance with disordered solid solution. Model takes into account dependence of atoms interaction energy from local environment according to modification Monte Carlo method, enabling exact definition of an atom, being at a certain phase. Investigated the dependence of the order degree in an orderly homogeneous alloy of system parameters and set their minimum required number of control parameters for long-range order. It has been found, that the system can come to the same value of LRO with different sets of pair interaction. As a result of computer experiment, parallel isolines of equilibrium long-range order have been built, slope ratio of isolines has been determined and free term related to LRO has been shown. Using developed algorithm was obtained the equilibrium concentrations in Ni_3Al phase and solid solution at a specific temperature, which which corresponds to the experimental phase diagram of the Al-Ni. In this way, we have demonstrated the possibility of building real curves of phase equilibrium using computer models.*

Keywords: phase transitions, phase equilibrium, $L1_2$ -type structure, stoichiometry, binary alloy, Monte Carlo simulation.