

О.М. Римар, А.М. Гусак

## Застосування середньопольового кінетичного методу до опису реакційної дифузії

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, бул. Шевченка 81, м. Черкаси, Україна, e-mail: [olegrim2525@ukr.net](mailto:olegrim2525@ukr.net)

Представлені результати моделювання реакційної дифузії у ГЦК структурі між чистим компонентом А та впорядкованою фазою А1В1 із використанням кінетичного середньопольового методу. Показано, що інкубаційний час експоненційно залежить від асиметрії системи (різниця температур плавлення або енергій зв'язку вихідних компонентів). Вказаним методом вперше визначено коефіцієнти дифузії мічених атомів в упорядкованій фазі А3В1 і перевірені теоретичні передбачення про зв'язок цих коефіцієнтів із константою швидкості росту фази.

**Ключові слова:** кінетичний середньопольовий метод, реакційна дифузія, інкубаційний час, асиметрія.

Стаття постуила до редакції 10.04.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

### Вступ

На сьогоднішній день існує чимало математичних методів для дослідження дифузії, фазових перетворень та реакцій у матеріалах. Серед них, за останні два десятиліття набув популярності середньопольовий кінетичний метод (СКМ) – Kinetic Mean-Field (KMF) - method.

Даний метод, який розвинув у своїх роботах Жорж Мартен [1], і застосували до дифузійно асиметричних нанорозмірних систем Дежо Беке та Золтан Ерделі [2], вирізняється простотою у реалізації та швидкодією у порівнянні з іншими методами.

Основною ідеєю даного методу є те, що кожен вузол кристалічної ґратки описується певним набором **макроскопічних** параметрів, основним із яких є концентрація, яка лежить в межах  $0 \leq c \leq 1$ . Концентрація у певному вузлі кристалічної ґратки – це просто імовірність атому деякого сорту перебувати у даному вузлі [2-3]. Швидкість зміни концентрації у даному вузлі визначається балансом вхідних та вихідних атомних стрибків. У випадку обмінного механізму:

$$\frac{dc_i}{dt} = -c_i \sum_{j=1}^z (1 - C_j) \Gamma_{i,j} + (1 - C_i) \sum_{j=1}^z C_j \Gamma_{j,i} \quad (1)$$

$C_i$  - концентрація у даному вузлі,  $C_j$  - концентрація у  $j$ -му сусідньому вузлі із загального числа сусідів даного вузла  $z$  [4-5].  $\Gamma_{i,j}$  – частота обмінів атома  $i$  із його сусідом  $j$ .

$$\Gamma_{i,j} = v \exp\left(-\frac{E_{ij}}{kT}\right); E_{i,j} = E^0 - \overline{E_{i,j}}; \overline{E_{i,j}} = E_i^A + E_j^B; E_i^A = V_{AA} \sum_{j=1}^z C_j + V_{AB} \sum_{j=1}^z (1 - C_j); E_j^B = V_{AB} \sum_{k=1}^z C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^z (1 - C_k); E_i^A, E_j^B - \text{енергії взаємодії атома А та В із їх сусідами.}$$

Потрібно відзначити, що поки що діючі реалізації СКМ були побудовані лише для випадку обмінного механізму дифузії компонентів. Вказаним методом досліджувались початкові стадії взаємної дифузії в тонких плівках. Перша спроба застосувати вказаний метод до утворення і росту фаз була зроблена в роботі [5] (див. також [6]). Однак, у цій роботі були введені лише принципи узагальнення СКМ на дифузію з реакціями. Ми продовжуємо більш детальне дослідження впливу дифузійної асиметрії на фазоутворення при взаємній дифузії.

Нами було поставлено два основні питання:

1. Якщо при утворенні проміжної фази спостерігається певна затримка (інкубаційний час), то як він залежить від параметра асиметрії  $M = \frac{(V_{AA} - V_{BB})}{2}$ ?

2. Коли (якщо) ріст фази виходить на параболічний режим, то чи виконується прогноз феноменологічної теорії про зв'язок константи параболічного росту з коефіцієнтами дифузії мічених атомів у фазі і термодинамічним стимулом фазоутворення [7]?

Для моделювання нами була обрана ГЦК ґратка.

Зразок було розділено на дві рівні частини і поміщено в одній половині атоми сорту А, а в іншій половині модельного зразка – впорядкована фаза А1В1. Відомо[5], що в такій парі може виникнути лише одна впорядкована проміжна фаза – А3В1.

## I. Результати

Для дослідження залежності часу появи (інкубаційного часу) фази А3В1 від асиметрії системи ми провели серію комп'ютерних експериментів при різних температурах (500, 600, 700 К) та асиметрії системи. При цьому асиметрія характеризується наступним безрозмірним

параметром:  $m = \frac{zZM}{kT}$ , де  $M = \frac{(V_{AA}-V_{BB})}{2} \cdot z$  – Число найближчих сусідів у першій координаційній сфері ( $z=12$ ),  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $V_{AA}, V_{BB}$  – енергії парної взаємодії атомів сорту А із А та В із В відповідно. Далі число  $m$  ми розділяли на 10, 9, ..., 1 із фіксацією енергій парної взаємодії атомів сорту В ( $V_{BB} = -0.02$  eV) та енергії змішування  $E^{mix} = V_{AB} - \frac{(V_{AA}+V_{BB})}{2}$ ,  $E^{mix} = -0.045$  eV. Передекспоненційний множник  $\nu$  був вибраним рівним  $10^{13} \text{c}^{-1}$ . В чисельному експерименті кінетика росту фази А3В1 визначалась як зміна з часом кількості вузлів, для яких виконувався наступний критерій належності до даної впорядкованої фази:

$$c_B(i) > 0,5 \text{ and } \frac{\sum_{k=1}^z c_A(k)}{z} > 0,8 \text{ or } c_A(i) > 0,5 \text{ and } 0,28 < \frac{\sum_{k=1}^z c_B(k)}{z} \leq 0,38$$

(сума у критерії ідентифікації фази береться по найближчих сусідах  $i$ -го атома). Даний критерій ідентифікації фази А3В1 потрібно розуміти так – певний ( $i$ -й) вузол належить структурі А3В1 у двох випадках: (1) Якщо концентрація компонента В в  $i$ -му вузлі більша ніж 0,5 (тобто, якщо у даному вузлі, скоріше за все, знаходиться атом В – у вершині куба структури А3В1) і середня концентрація компонента А для найближчих сусідів  $i$ -го вузла більша за 0,8 (компонент В у вершині куба структури А3В1 в основному оточений компонентом А). (2) Якщо ж у  $i$ -му вузлі концентрація компонента А більша 0,5 (тобто, якщо у вузлі знаходиться, скоріше за все, атом А – у центрі грані куба структури А3В1) і середня концентрація компонента В у найближчих сусідів менше 0,38 і більше 0,28 (тобто, в атома А в центрі грані серед 12 сусідів приблизно одна третина

атомів В: 4 у вершинах куба, а решта 8 – це атоми А у центрах сусідніх граней). Якщо виконується одна з вищевказаних умов, то ми вважаємо, що  $i$ -й вузол належить фазі А3В1. Тут  $c_B(i) = 1 - c_A(i)$ .

Звичайно, конкретні цифри в приведених нерівностях умовні, їхня зміна змінює числові значення кількості вузлів фази А3В1 і інкубаційного часу, але якісні закономірності залишаються незмінними. Характерна часова залежність ефективної товщини фази від часу приведена на рис. 1 для трьох різних значень асиметрії (0,2, 0,4, 0,6 від максимального значення  $m_{\text{max}}$ ). На рисунку видно існування деякої затримки в утворенні фази на початковій стадії.

При цьому збільшення асиметрії призводить до зростання часу, необхідного для появи фази. Цей період цілком логічно зв'язати із інкубаційним

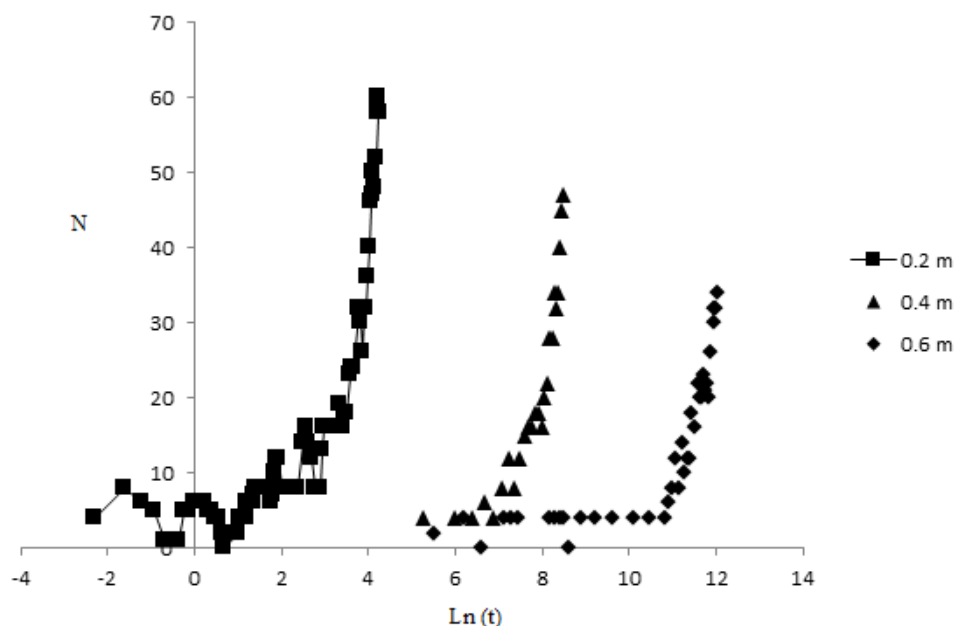
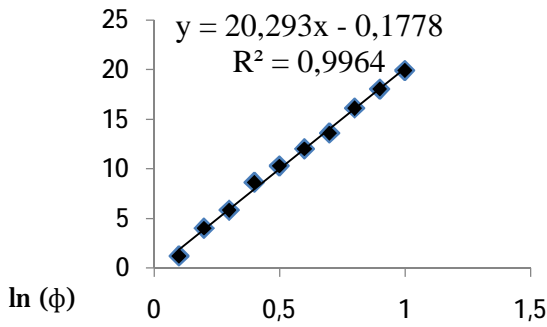


Fig. 1. Number of nodes A3B1 phase dependence from logarithm of time at asymmetry equal 0.2, 0.4, 0.6 m.



**Fig. 2.** The dependence of natural logarithm of the incubation time A3V1 phase from asymmetry system at 700 K.

часом. Формалізуючи задачу, ми вважали

$$\frac{dC_B^*(i)}{dt} = -C_B^*(i) \sum_{k=1}^z C_A(k) \Gamma_{ik}^{B^* \rightarrow A} - C_B^*(i) \sum_{k=1}^z C_B^0(k) \Gamma_{ik}^{B^* \rightarrow B} + \sum_{k=1}^z C_A(i) C_B^*(k) \Gamma_{ki}^{A \rightarrow B^*} + \sum_{k=1}^z C_B^0(i) C_B^*(k) \Gamma_{ki}^{B \rightarrow B^*} \quad (2)$$

При цьому:  $C_A + C_B = 1$  і  $C_B = C_B^0 + C_B^*$ . Парні енергії взаємодії були вибрані такими:  $V_{AA} = V_{BB} = -0,02$  eV;  $V_{AB} = -0,065$  eV; Температура системи прийнята рівною 700 K. Передекспоненційний множник  $n$  був обраний рівним  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ . Для моделювання дифузії мічених атомів ми взяли упорядковану ГЦК структуру АЗВ1 довжиною 40 атомних площин вздовж вісі X. Рівно по центру модельного зразка відбувалася заміна двох площин атомів упорядкованої фази на мічені атоми сорту В. Тобто, початковий розподіл мічених атомів вибрано ступінчастим. Далі, ми прослідковували зміну концентрації компонента  $B^*$  з часом вздовж осі і порівняли його з наближеним аналітичним розв'язком рівняння дифузії (за умови  $D^*t \gg h^2$ ):

$$C_B^*(t, x) = \frac{C_0 h}{\sqrt{4D_B^* t}} e^{\left(-\frac{x^2}{4D_B^* t}\right)} \quad (3)$$

Тобто,  $\ln C_B^* = \ln \frac{C_0 h}{\sqrt{4D_B^* t}} - \frac{x^2}{4D_B^* t}$ . Тому, отриманий у

результаті чисельного експерименту (методом СКМ) профіль концентрації мічених атомів після дифузії протягом часу  $t$  зручно будувати саме в осях  $\ln C_B^* - x^2$ . Як і слід було чекати, профіль у вказаних осях виявився лінійним. Знайшовши тангенс кута нахилу кривої  $\ln C_B^*$  до вісі  $x^2$  (квадрат товщини фази), ми отримали наступне рівняння для визначення коефіцієнта дифузії:  $D_B^* = \frac{1}{tg(\alpha) \cdot 4t}$ . Отримали  $D_B^* \approx 1,98 \cdot \text{c}^{-1}$ . Даний коефіцієнт дифузії має розмірність  $\text{c}^{-1}$ , а не  $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ , оскільки відстань у нашій задачі ми вимірювали кількістю параметрів ґратки, тобто відстань була безрозмірною. Для переходу до звичної розмірності необхідно цей вираз домножити на

інкубаційним часом той час, при якому кількість сусідніх вузлів, що задовольняють вказаному щойно критерію, стане рівною 13. Із графіка на рис. 2 видно, що коефіцієнт нахилу кривої приблизно рівний 20,3. Для інших температур (500, 600 K) коефіцієнт нахилу також приблизно рівний 20. Результат незалежності інкубаційного часу від температури є очікуваним, оскільки параметр асиметрії вже був поділений на  $kT$ .

## II. Визначення коефіцієнта дифузії мічених атомів.

Для цього ми також використаємо СКМ. Запишемо рівняння для вхідних та вихідних атомних стрибків через  $i$ -й вузол. Потрібно відмітити, що у нашій моделі при обмінах мічених атомів сорту  $B^*$  із чистим В енергія системи не змінюється.

квадрат міжплощинної відстані  $d^2$ . Серія експериментів була проведена як із міченими атомами сорту А, так із міченими атомами сорту В. Коефіцієнти дифузії атомів обох сортів виявилися однаковими. Це може бути викликано тим, що в основу СКМ покладений саме обмінний механізм дифузії, що є очевидним наслідком обмінного механізму дифузії.

## III. Моделювання кінетики росту фази АЗВ1

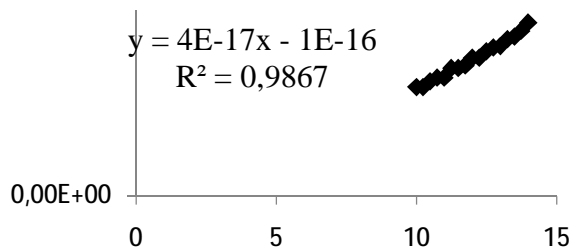
Записавши рівняння балансу потоків на границях фазового прошарку, можемо отримати наступне рівняння для кінетики дифузійно-контрольованого росту фази АЗВ1 з інтервалом гомогенності  $\Delta c_i$  квадрату товщини фази від часу [7]:  $\Delta x^2 = \Delta x_0^2 + 16D_i \Delta c_i t = \Delta x_0^2 + kt$ .

Множник перед часом називають константою швидкості росту фази:

$$k = 16D_i \Delta c_i, \quad (4)$$

Наше завдання полягає в тому, що ми повинні визначити експериментальним та теоретичним шляхом константи швидкості росту фази, та порівняти їх між собою. Тут  $D_i$  – це ефективний коефіцієнт дифузії, а інтеграл від коефіцієнта взаємної дифузії по інтервалу гомогенності  $\int_{C_L}^{C_R} \bar{D} \Delta c = D_i \Delta C_1$  – це інтегральний коефіцієнт дифузії Вагнера. Користуючись рівнянням Даркена, ми можемо знайти зв'язок між коефіцієнтом дифузії мічених атомів та інтегральним коефіцієнтом взаємної дифузії Вагнера [7].

$$\tilde{D} = (D_B^* c_a + D_A^* c_b) \frac{c_a c_b}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2}, \int_{c_L}^{c_R} \tilde{D} dc = \int_{c_L}^{c_R} (D_B^* c_a + D_A^* c_b) \frac{c_a c_b}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} dc \cong D^* \frac{3 \Delta g}{2 kT} \quad (5)$$



**Fig. 3.** The dependence of the square of thickness A3B1 phase from time.

Підставивши у формулу (4) рівняння (5) та врахувавши інтегральний коефіцієнт Вагнера, ми отримали наступне, теоретичне, значення для константи швидкості росту фази:

$$k = 16 * D^* \frac{3 \Delta g}{2 kT} \cong 3 \cdot 10^{-17} \frac{m^2}{c}$$

На рис. 3 представлено графік залежності квадрату товщини фази АЗВ1 від часу на основі комп'ютерного експерименту. Отримане значення константи швидкості реакції дорівнює  $k = 4 \cdot 10^{-17} \frac{m^2}{c}$  (див. множник біля  $x$  у рівнянні на рисунку 3:  $y = 4 \cdot 10^{-17} x$ ). При цьому, ефективну товщину фази ми обраховуємо як:  $\Delta x = \frac{Ma^3}{4S}$ ,  $S = \frac{n \cdot m \cdot a^2}{4}$ . Тут  $M$  – кількість вузлів, що належать фазі АЗВ1, а – параметр ґратки конкретного матеріалу,  $n$ ,  $m$  – кількість вузлів ґратки вздовж напрямку  $Y$  та  $Z$  (товщина фази помножена на її площу дорівнює добутку кількості вузлів, що відповідають фазі на об'єм, що припадає на один вузол ґратки). В основу розрахунків ми взяли параметр ґратки міді, який рівний  $a = 3,615 \cdot 10^{-10} m$ .

## Висновки

1. Середньопольовий кінетичний метод Мартена-Ерделі-Беке застосовано для аналізу кінетики

утворення впорядкованої фази АЗВ1 на ґЦК ґратці при взаємній дифузії у дифузійній парі А-А1В1. Вперше проведені регулярні дослідження залежності кінетики фазоутворення від параметра дифузійної асиметрії системи. Зафіксована затримка росту проміжної фази АЗВ1, тобто наявність інкубаційного періоду фазоутворення і його експоненційну залежність від параметра асиметрії  $e^{\frac{b(V_{BB}-V_{AA})z}{kT}}$ .

2. Показник  $b$  експоненційної залежності виявляється майже однаковим при різних температурах, але дещо залежить від енергії змішування

3. Середньопольовий кінетичний метод вперше узагальнено для моделювання дифузії мічених атомів. За допомогою вказаного методу визначені коефіцієнти дифузії мічених атомів у впорядкованій фазі АЗВ1 і, відповідно, спрогнозований інтегральний коефіцієнт дифузії Вагнера для цієї фази. Отриманий інтегральний коефіцієнт узгоджується із кінетикою росту фази АЗВ1.

4. Запропонований метод може бути узагальнений на випадок одночасного росту і конкуренції кількох проміжних упорядкованих фаз, а також на випадок вакансійного механізму дифузії.

*Робота була підтримана європейською програмою FP7-PEOPLE-2013-IRSES (грантова угода: PIRSES-GA-2013-612552), а також, частково, грантом МОН України.*

**Римар О.М.** – аспірант кафедри фізики;  
**Гусак А.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики.

- [1] G. Martin, Physical review B 41(4), 2279 (1990).
- [2] D.L. Beke, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, C. Cserháti, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 19, 107 (2004).
- [3] D. L. Beke, Z. Erdélyi, Defect and Diffusion Forum 249, 119 (2006).
- [4] D. L. Beke, Z. Erdélyi, Defect and Diffusion Forum 266, 1 (2007).
- [5] N.V. Storozhuk, K.V. Sopiga and A.M. Gusak, Philosophical Magazine 93(16), 1999 (2012).
- [6] К.В. Сопіґа, Середньопольові моделі дифузії і впорядкування у сплавах: магістерська робота, спеціальність 8.04020301 - фізика (Черкаси, 2014).
- [7] A.M.Gusak, Diffusion-controlled Solid State Reactions: In Alloys, Thin Films and Nanosystems (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2010).
- [8] Б.С. Бокштейн, Диффузия в металлах (Металлургия, Москва, 1978).
- [9] К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте, Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. Под ред. К.П. Гурова (Наука, Москва, 1981).
- [10] J. Crank, The Mathematics of diffusion (Clarendon press, Oxford, 1975).

О.М. Рymar, А.М. Гусак

O.M. Rymar, A.M. Gusak

## **Application of the Mean-Field Kinetic Method for Description of the Reaction Diffusion**

*Cherkasy National University named after Bogdan Khmelnytsky, 81 Shevchenko Blvd., c. Cherkasy, 18031, Ukraine*

In this paper we present the results of modeling of the reaction diffusion in fcc structure between pure component A and ordered phase A1B1 using the kinetic mean-field method. The formation time of the ordered phase A3B1 (incubation time) exponentially depends on the asymmetry of the system. On the base of the kinetic mean-field method the tracer diffusion coefficients in the ordered phase A3B1 were determined. Based on the computer experiments and theoretical considerations the constant of phase growth has been determined.

**Keywords:** diffusion, phase formation, incubation time, kinetic mean-field method, asymmetry.