

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК С УЧЕТОМ ПРОТЯЖЕННОСТИ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А.В. Борисов, О.В. Андрухова, М.Д. Старостенков (*г. Барнаул, Россия*)

Современная практика создания материалов с заданными физическими и механическими свойствами тесно связана с изучением атомного упорядочения сплавов и фазовых переходов порядок-беспорядок (ФПП-Б), поскольку именно в этих процессах можно целенаправленно влиять на свойства материалов, изменять их физические характеристики, меняя состояния упорядоченности.

Несмотря на то, что существует большое число экспериментальных [1-4] и теоретических работ [5-11], в которых исследовано атомное упорядочение, целый ряд вопросов, касающихся особенностей протекания процессов упорядочения в сплавах и фазовых переходов П-Б, практически не изучен или мало изучен. Имеющиеся данные противоречивы.

Кинетика атомного упорядочения сплавов и фазовые переходы порядок-беспорядок изучались преимущественно в зависимости от температуры [2-4], концентрации вакансий и концентрации компонентов материала [5]. При этом все выполненные теоретические исследования учитывают в основном ближайшие координационные сферы. При этом используются выводы квантовой теории, показывающие, что силы, действующие между атомами, убывают быстрее, чем расстояние между ними [5-8]. Однако известно, что в некоторых сплавах, как, например железоалюминиевых, атомное упорядочение обусловлено взаимодействием во второй координационной сфере. Кроме того, учет взаимодействия атомов во второй координационной сфере приводит к особенностям, как в дальнейшем, так и в ближнем упорядочении, при этом варьирование соотношения между энергиями упорядочения в первой и второй координационных сферах позволяет получить результаты, достаточно близкие к экспериментальным [9,10]. Соотношения энергий смещения в различных координационных сферах определяют сверхструктуры, которые могут осуществляться в сплавах. Вопрос об эффекте разупорядочения материала, вносимом дальними координационными сферами, и, как следствие, приближении модельных атомных систем к реальным материалам, ранее практически не рассматривался. Существуют отдельные данные, указывающие на существ-

венный вклад в моделируемую атомную картину дальнедействующих вкладов вплоть до пятой-шестой координационных сфер [11, 12]. При этом в основном исследуются корреляционные факторы для диффузии по вакансионной подрешетке, анализ тонкой структуры материала, полного и локального порядка на структурных особенностях материала в зависимости от протяженности модельного взаимодействия ранее не проводился.

В основу настоящего исследования положена простая модель диффузии атомов по вакантным узлам решетки в многокомпонентных сплавах. В настоящей работе рассматривается бинарный сплав стехиометрического состава АВ. Предполагается при этом, что атомы располагаются в узлах квадратной кристаллической решетки в соответствии с заданной концентрацией. Часть узлов, определяемая концентрацией вакансий, остается свободной. Размер кристаллического блока выбирался 100х100 узлов. Чтобы распространить результаты, получаемые для малого кристалла, для границы расчетной области вводятся периодические условия «сшивания» микрокристалла с внешним объемом материала. Тем самым имитируется бесконечная протяженность кристалла. Более подробно описание модели приводится в работах [13-23].

При моделировании учитывается взаимодействие атомов от одной до девяти координационных сфер. Любой атом решетки взаимодействует с атомами, лежащими в этих сферах.

В серии компьютерных экспериментов моделируется изотермический отжиг материала. В кристалле задается равномерное распределение температуры $T(x,y)=const$.

В рамках этой модели методом компьютерного моделирования исследованы особенности структурно-энергетических превращений в гомофазных и гетерофазных тонкопленочных атомных системах, содержащих такие внутренние границы раздела, как междофазные и антифазные границы. Термоактивируемое упорядочение и разупорядочение изучено с учетом взаимодействия в двух первых координационных сферах [13-23]. Проанализировано влияние на специфику такого рода процессов концентрации вакансий [23] и

отклонения концентрации компонентов материала от выбранной стехиометрии.

В тонких пленках в зависимости от концентрации избыточных вакансий обнаружены явления самоорганизации структуры, при которых происходит переход от кристаллического состояния в нанокристаллическое. Показано, что структурная перестройка тонкопленочных атомных систем протекает в несколько стадий, число которых определяется температурой отжига пленки и концентрацией вакансий. Вакансии движутся преимущественно по границам раздела, легко изменяя их структуру. Установлено существование нескольких механизмов релаксации границ доменов в зависимости от ориентации последних. При сохранении в расчетном блоке заданной ориентации доменов, структура границ их разделяющих становится лабиринтной и фасетированной. С ростом температуры отжига, по мере приближения к T_k наблюдается эффект размытия межфазных и антифазных границ, которые оказываются «центрами» разупорядочения, на них локализуются зародыши новой фазы, кластеры и сегрегации, микродомены. Получены и проиллюстрированы картины эволюции «тонкой» структуры антифазных границ, проведен анализ распределения структурных особенностей на них, их подвижность и коалесценция антифазных доменов. Для АФГ различных ориентаций исследовано изменение протяженности, степени и глубины фасетирования от времени и температуры отжига сплава, рассмотрен переход антифазных границ в межфазные (в данном случае МФГ являются разделом между фазами с ближним и дальним порядком в расположении атомов). Рассчитаны структурные характеристики МФГ, анализируется структура фазы с ближним порядком.

В работе, в продолжение проведенного ранее комплекса исследований, изучается влияние протяженности межатомного потенциала (влияния числа координационных сфер, учитываемых в межатомном взаимодействии) на кинетику разупорядочения материала и фазовый переход порядок – беспорядок в температурном интервале от 0 до $1,1T_k$ (T_k – температура исчезновения дальнего порядка в атомной системе). Рассматриваются структурные и энергетические особенности атомного упорядочения, анализируется необходимость и объективность учета дальнедействующих вкладов при моделировании фазовых превращений порядок-беспорядок и кинетики процессов температурного разупорядочения и упорядочения.

Результаты и дискуссия

В представленной работе описываются только равновесные состояния сплава, которых сплав достигает, проходя через цепочку последовательных неравновесных конфигураций. Кинетика процесса упорядочения не рассматривается. Равновесное состояние характеризуется тем, что параметры, определяющие систему, сколь угодно долго флуктуируют около некоторого среднего значения, а сама система не может выйти из данного состояния без внешних воздействий. Отметим, что в реальном эксперименте получить равновесную структуру сплава очень трудно из-за длительности процесса отжига материала, сложности обработки образцов и интерпретации результатов эксперимента. В литературе нередко встречается описание состояний сплава далеких от равновесия, особенно при температурах далеких от температуры фазового превращения порядок-беспорядок, когда диффузионная подвижность атомов ничтожно мала, и практически невозможно достичь равновесных состояний сплава. На рисунке 1 приводятся типичные равновесные конфигурации модельного сплава при различной протяженности потенциала для температуры 250 К. Последовательное введение во взаимодействие более удаленных атомов приводит к существенному изменению равновесной структуры материала. Очевидно, что эффект, вносимый дальними координационными сферами, проявляется только до 6 координационных сфер. Если учесть ближайших соседей (первая координационная сфера) приводит к образованию преимущественно точечных дефектов замещения, последовательное введение более удаленных соседей (вплоть до 4 координационной сферы) влечет за собой появление новых структурных образований – кластеров и сегрегаций (рисунок 1б), микродоменов, антифазных границ. Далее с увеличением глубины взаимодействия (5 и 6 координационные сферы) наблюдается измельчение доменной структуры материала и увеличение плотности антифазных границ, структура последних становится лабиринтной, и на них локализуются структурные образования – кластеры, сегрегации и микродомены. Наблюдаются значительные области фазы с ближним порядком в расположении атомов по узлам кристаллической решетки. Отметим, что полученные результаты дают неплохое согласие с данными [12, 24, 25], где показано, что в сплавах системы Cu-Au взаимодействие носит существенно дальнедействующий характер, и вклады в энергию упорядочения даль-

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК С УЧЕТОМ ПРОТЯЖЕННОСТИ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

них сфер, по крайней мере, до пятой, значительны.

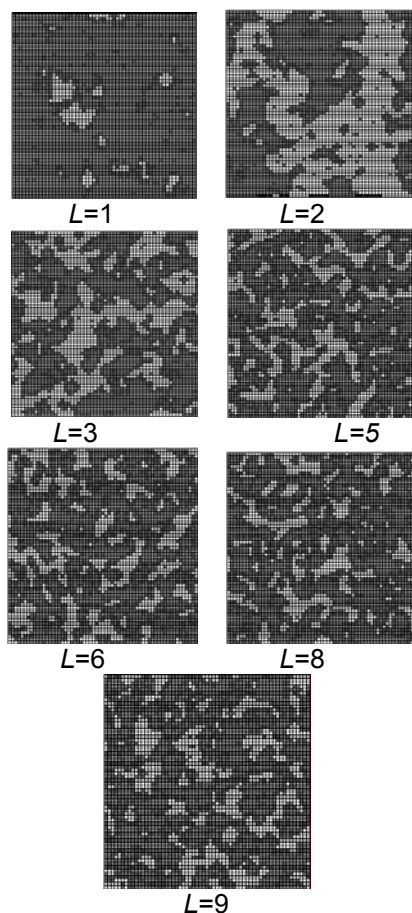


Рисунок 1 – Типичные равновесные структуры модельного сплава при различной протяженности потенциала межатомного взаимодействия

Зависимости средней конфигурационной энергии сплава в расчете на один атом в относительных единицах представлены на рисунке 2 в координатах $E_L(T)$. Индекс L указывает глубину межатомного взаимодействия, иначе число сфер, учитываемых во взаимодействии. Отметим, что кривые $E_L(T)$ монотонно возрастают. Некоторое различие в поведении кривых, а именно, изменение скорости роста кривых, обусловлено понижением с увеличением L температур, при которых начинают «включаться» различные механизмы разупорядочения: точечные дефекты замещения (ТДЗ), кластеры и сегрегации, микродомены (МКД), антифазные границы (АФГ). Кроме того, если рассматривать отжиг при некоторой постоянной температуре, последовательное введение в рассмотрение более удаленных координационных сфер приводит к росту числа и размеров разного рода структурных особенностей. Увеличивается плотность АФГ, растет число структурных особен-

ностей на них. Наблюдается эффект «размытия» АФГ, и понижение степени порядка в слоях их (АФГ) составляющих. Измельчается доменная структура материала. Можно сделать вывод, что с ростом L появляются вклады обусловленные корреляционными эффектами (трех- и четырехчастичные корреляции).

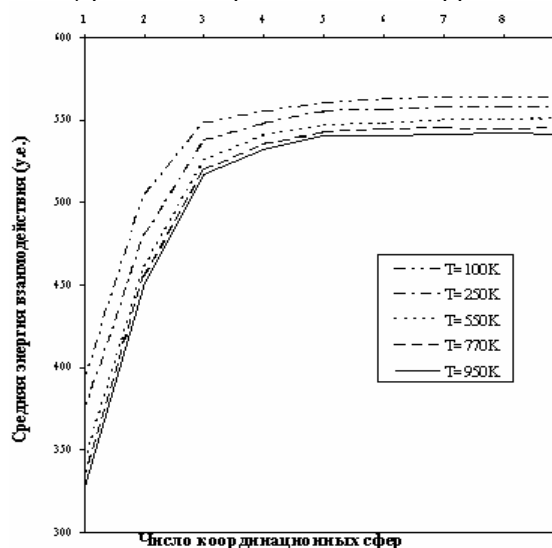


Рисунок 2 – Средняя конфигурационная энергия сплава $E(L)$ при различных температурах отжига.

Понимание природы атомного упорядочения невозможно без детального описания характера поведения параметра дальнего порядка во всем температурном интервале фазового превращения порядок-беспорядок. Зависимости параметра дальнего порядка среднего по объему и в упорядоченной фазе при различном числе координационных сфер L , учитываемых во взаимодействии, представлены на рисунке 3 в координатах $\eta_L(T)$. Рисунок 4 иллюстрирует изменение температуры превращения порядок-беспорядок с увеличением протяженности межатомного взаимодействия. Очевидно, что для данного модельного сплава превращение проходит через двухфазную область, причем температурный интервал существования в материале двух фаз – упорядоченной фазы с дальним порядком (антифазные домены) и фазы с ближним порядком (микродомены, кластеры и сегрегации), – смещается в область более низких температур. По классификации Майера и Стриттера, развитой в последнее время Роловым [26], модельный сплав обнаруживает черты размытого фазового перехода первого рода.

С увеличением числа сфер L увеличивается скачок $\Delta\eta_L$ в T_k , то есть понижается устойчивость упорядоченной фазы по отно-

шению к фазе с ближним порядком. Наряду с наименьшей степенью порядка, еще сохраняющейся в сплаве при T_k (конец двухфазной области) имеет смысл и наибольшая величина η_L , при которой начинается разупорядочение (начало двухфазной области). Эта величина также характеризует устойчивость упорядоченного состояния. Сопоставление этих двух характеристик показало, что с увеличением числа координационных сфер, учитываемых во взаимодействии, устойчивость упорядоченной фазы уменьшается, возникновение фазы с ближним порядком становится более вероятным. Потеря устойчивости упорядоченной фазы вплоть до шестой координационной сферы наступает при разных значениях T .

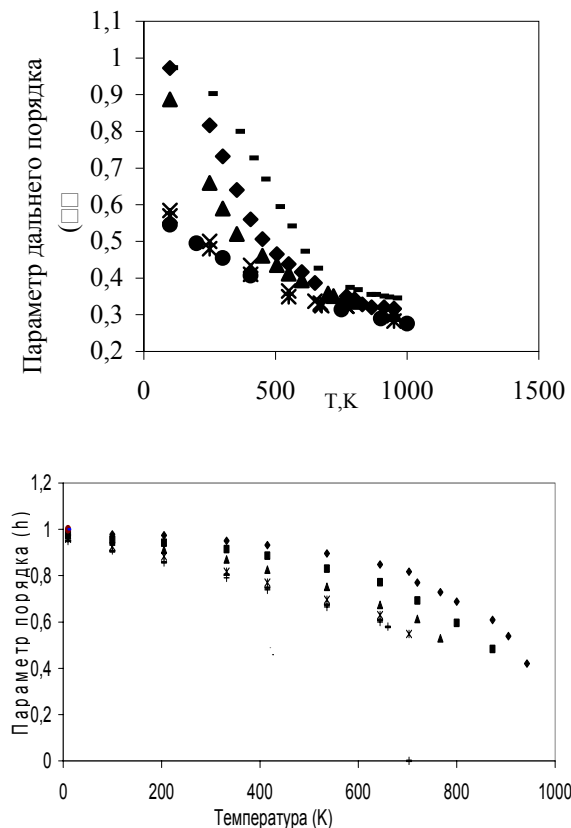


Рисунок 3 – Зависимости параметра дальнего порядка среднего по объему (а) и в упорядоченной фазе (б) при различном числе координационных сфер L , учитываемых во взаимодействии

С точки зрения статистической теории атомного упорядочения, оперирующей даже с постоянной энергией упорядочения, это свидетельствует о том, что для данного материала существенна роль трех и четырех частичных корреляций, и различен их вклад в парную энергию упорядочения.

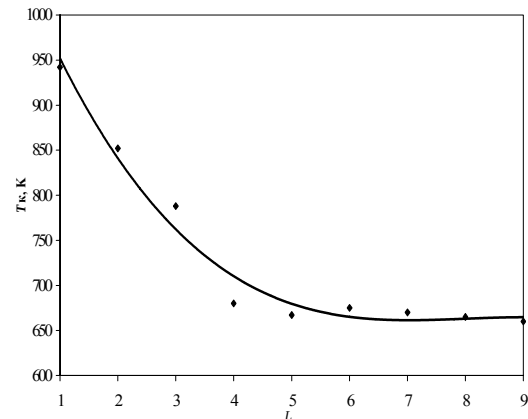


Рисунок 4 – Изменение температуры превращения порядок-беспорядок с увеличением протяженности межатомного взаимодействия

Во всех случаях, для данного модельного сплава при температурах выше T_k обнаруживается значительный ближний порядок, который в микродоменной модели может быть пересчитан в дальний порядок. Средняя степень дальнего порядка в микродоменах увеличивается с измельчением доменной структуры материала. Когда реализуется микродоменная структура, степень порядка высока (микродомены практически совершенны) $\sim 0,94$. Отметим, что фаза с ближним порядком в расположении атомов при температурах выше T_k чувствительна к повышению температуры (вне зависимости от дальнедействующих вкладов), о чем свидетельствует поведение параметров порядка среднего по объему материала и в антифазных доменах и микродоменах вместе. При сохранении высокого внутридоменного порядка средний по объему порядок продолжает убывать. Это обусловлено, по-видимому, дальнейшим измельчением микродоменов с сохранением высокой степени порядка в них и увеличением плотности кластеров и сегрегаций.

Заключение

Анализ результатов компьютерного эксперимента показал, что последовательное введение во взаимодействие более удаленных атомов приводит к значительному изменению равновесной структуры материала. Для рассматриваемого модельного сплава превращение порядок-беспорядок протекает через двухфазную область и имеет характеристики диффузионного фазового перехода первого рода. Температурный интервал сосуществования в материале двух фаз – фаз с ближним и дальним порядком в расположении атомов с увеличением протяженности

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК С УЧЕТОМ ПРОТЯЖЕННОСТИ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

потенциала межатомного взаимодействия смещается в область более низких температур (относительно первой координационной сферы). Сравнение рассматриваемых характеристик показывает, что стабильность упорядоченной фазы уменьшается с увеличением протяженности действия потенциала. Потеря стабильности упорядоченной фазы вплоть до 6-й координационной сферы происходит при различных температурах. Введение в рассмотрение более удаленных соседей не приводит к существенному изменению картины фазового превращения.

Работа выполнена при поддержке министерства образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin P.L. & Williams J. C., *Acta metall.*, 32 (1984) 1681.
2. Martin P.L. & Williams J. C., *Acta metall.*, 32 (1984) 1695.
3. Cahn R.W., *Acta metall.*, 8 (1995) 261.
4. Kuwano N., Nakayama R. & Oki K., *Journal of the Japan Institute of Metals*, 28 (1987) 1.
5. Vetter R. & van Baal C. M., *Phil. Mag.*, A64 (1991) 473.
6. Hyde J.M., *Phil. Mag.*, 71 (1995) 247.
7. Szabot I.A., Koiwa M. & Ishioka S., *Phil. Mag.*, A63 (1991) 1137.
8. Murch G.E. & Heng Zhang., *Phil. Mag.*, A72 (1995) 249.
9. Athenes M., Bellon P., Martin G. & Haider F., *Acta mater.*, 44 (1996) 4739.
10. Kulkarni U.D. & Banerjee S., *Acta metall.*, 36 (1988) 413.
11. Richman R.H. & Davies R. G., *Metallurgical Transactions*, 4 (1973) 2731.
12. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – С. 157.
13. Андрухова О.В., Козлов Э.В., Дмитриев С.В., Старостенков М.Д. О возможных механизмах атомного разупорядочения в бинарных сплавах // *Физика твердого тела*. – 1997. – Т.39. – № 8. – С.1456-1460.
14. Дмитриев С.В., Козлов Э.В., Ломских Н.В., Старостенков М.Д. Изучение кинетики разупорядочения в рамках двумерной модели сплава // *Известия ВУЗов. Физика*. – 1997. – № 3. – С.73-80.
15. Andruhova O.V., Kozlov E.V., Dmitriev S.V., Starostenkov M.D. Possible mechanisms of atomic disorder in binary alloys. *Phys. Solid State* 39(8), 1997.- p.1292-1296.
16. Старостенков М.Д., Дмитриев С.В., Козлов Э.В., Андрухова О.В. Влияние температуры на структуру двухмерного двойного сплава в равновесном состоянии // *Металлы*. – 1997. – №6. – С.83-89.
17. Starostenkov M.D., Kozlov E.V., Andruhova O.V., Gurova N.M., Lomskikh N.V., Borissov A.V. The investigation of kinetics of high-temperature structure transformation of homophases and heterophases materials. // *Acta metallurgica Sinica (English Letters)*, 2000, Vol.13. №2.pp.551-556.
18. Starostenkov M.D., Evstigneev V.V., Andruhova O.V., Lomskikh N.V., Borissov A.V. Research of the binary alloy AB atomic structure reconstruction micromechanisms/ // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*.- V.20.-1996. p.839-842.
19. Starostenkov M.D. Dmitriev S.V. Ovcharov A.A., Andruhova O.V., Lomskikh N.V., Simulation of alloy ordering process // *ISMST'95*, June 7, 1995, HARBIN, P.R. China
20. Starostenkov M.D., Andruhova O.V., Lomskikh N.V., Gurova N.M., Borissov A.V. Computer simulation of a thermoactivated process of atomic structure reconstruction in thin films// *Computational Material Science*, v.14 (1999), pp. 197-202.
21. Старостенков М.Д., Ломских Н.В., Андрухова О.В., Гурова Н.М. Исследование возможных структур и стабильности сплавов стехиометрического состава АВ, А₂В, А₃В, А₄В // *Вестник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова*. – 1999. – №1. – С.23-45.
22. Старостенков М.Д., Козлов Э.В., Андрухова О.В., Ломских Н.В., Гурова Н.М. Моделирование фазовых переходов беспорядок-порядок и порядок-беспорядок // *Вестник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова*. – 1999. – №1. – С. 45-67.
23. Cahn R.W., in *Phase Transition in Condensed Systems*. MRS Symp. Proc. (1987) 385.
24. Земцова Н.Д., *Физика металлов и металловедение*, 75 (1993) 260.
25. Ролов Б.Н., *Размытые фазовые переходы* – Рига: Зиманте, 1972. – 311 с.