

# Моделирование термических кривых охлаждения в процессе упорядочения сплавов стехиометрии $AB$ , $A_3B$ и $A_3B_5$ в приближении жесткой кристаллической решетки

Халиков А.Р.<sup>1,†</sup>, Дмитриев С.В.<sup>2</sup>, Потехаев А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К.Маркса 12, 450000 Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

<sup>3</sup>Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета, пл. Новособорная 1, Томск

† khalikov.albert.r@gmail.com

## Simulation of thermal cooling curves during ordering of alloys with $AB$ , $A_3B$ , and $A_3B_5$ compositions in frame of rigid lattice model

A.R. Khalikov<sup>1</sup>, S.V. Dmitriev<sup>2</sup>, A.I. Potekhaev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, K. Marks St. 12, 450000 Ufa <sup>2</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

<sup>3</sup>Siberian Physico-Technical Institute after V.D. Kuznetsov of Tomsk State University, Novosobornaya Sq. 1, Tomsk

Предлагается алгоритм построения термических кривых охлаждения и кинетики упорядочения при монотонном понижении температуры сплавов стехиометрических составов в модели жесткой кристаллической решетки и парных межатомных взаимодействий. Применение алгоритма иллюстрируется на примере квадратной решетки при учете межатомных взаимодействий в первых двух координационных сферах для сплавов состава  $AB$ ,  $A_3B$  и  $A_3B_5$ . Предложенная модель позволяет рассчитывать отдельные области фазовых диаграмм состояния бинарных сплавов.

**Ключевые слова:** кристаллическая решетка, бинарный сплав, упорядоченный сплав, фазовая диаграмма состояния.

An algorithm of calculation of thermal cooling curves and ordering kinetics during monotonous decrease of temperature of a stoichiometric binary alloy is offered. The algorithm is based on the assumptions of rigid crystal lattice and pairwise interatomic potentials. As an example of application of this algorithm the  $AB$ ,  $A_3B$ , and  $A_3B_5$  alloys based of the square lattice are considered taking into account atomic interactions up to the second coordination sphere. The developed algorithm can be used for modeling certain elements of binary alloy phase diagrams.

**Keywords:** crystal lattice, binary alloy, ordered alloy, phase diagram.

### 1. Введение

Бинарные сплавы стехиометрических составов находят применение в технике в качестве конструкционных и функциональных материалов, что вызывает к ним повышенный интерес исследователей [1-6]. Одним из важных вопросов при изучении бинарных сплавов стехиометрических составов является эволюция их структуры в процессе термической обработки. В зависимости от режимов изменения температуры в сплавах могут реализовываться различные структурные состояния, что позволяет эффективно управлять их свойствами. В пределе весьма медленного охлаждения сплава можно приближенно считать, что он проходит через ряд рав-

новесных состояний, что позволяет строить их фазовые диаграммы.

При построении фазовых диаграмм, как для бинарных, так и для многокомпонентных металлических систем пользуются кривыми охлаждения, полученными практическим путем при естественном отводе тепла от сплава. Хорошо известно, что в процессе отвода тепла на кривых охлаждения образуются полки, связанные с фазовыми переходами. Фазовые переходы, отраженные на кривых охлаждения графически переносятся на строящуюся фазовую диаграмму. Построение одной фазовой диаграммы экспериментальным путем занимает большое количество времени, в связи с тем, что приходится проводить большое количество плавов исследуемых элементов в различных концентрациях. Значительную

помощь при построении фазовых диаграмм сплавов могли бы сыграть методы компьютерного моделирования при условии, что силы межатомных связей и их перераспределение при взаимодействии компонентов известны с достаточной точностью. Прогресс, достигнутый в развитии первопринципных расчетов, базирующихся на методе функционала электронной плотности, позволяет решать задачи описания сил межатомных взаимодействий. Данные первопринципных расчетов могут затем использоваться для построения упрощенных эмпирических межатомных потенциалов, которые могут применяться для описания кинетики упорядочения сплавов и построению элементов фазовых диаграмм.

В литературе представлено большое количество работ по теории упорядочивающихся сплавов и моделированию фазовых диаграмм, где обсуждаются, типы и кинетика фазовых переходов порядок-беспорядок, описываются структурные и энергетические характеристики дефектов, приводится расчет стехиометрии и температур фазовых переходов [7-24]. В работах [7,8] была предложена двумерная модель, позволяющая изучать кинетику упорядочения сплавов в модели жесткой кристаллической решетки. Данная модель была обобщена на случай трехмерных решеток и использована при изучении структурно-фазовых превращений ряда сплавов стехиометрических составов [9-13], в том числе, с учетом влияния антифазных границ [10]. В наших недавних работах подобная модель использовалась для изучения кинетики упорядочения сплавов [14-16], определению возможных структурных состояний сплавов на основе двумерных и трехмерных решеток [17-21], расчету энергии сублимации бинарного сплава с учетом влияния состава сплава на межатомные взаимодействия [22,23], математическому моделированию двойных диаграмм состояния конгруэнтного типа [24].

В данной работе решается задача построения термических кривых охлаждения и исследование кинетики упорядочения в процессе отвода тепла для сплавов стехиометрии АВ, А<sub>3</sub>В и А<sub>3</sub>В<sub>5</sub>, заданных на квадратной решетке при различных значениях энергий парных связей и энергий упорядочения.

## 2. Постановка задачи

Решим следующую задачу.

Заданы:

- стехиометрический состав сплава. В данной работе рассматриваются сплавы стехиометрии АВ, А<sub>3</sub>В и А<sub>3</sub>В<sub>5</sub>.
- тип решетки. В данной работе изучается сплав на основе квадратной решетки.
- число координационных сфер межатомного взаимодействия,  $I$ . В данной работе  $I=2$ .

Ставится следующая задача:

Построение термических кривых охлаждения и кинетики упорядочения для различных энергий упорядочения.

## 3. Общие соотношения и описание механизма диффузии

Результаты данного раздела справедливы для бинарной структуры состава  $A_nB_m$ , заданной на решетке любого типа и любой размерности [9-11].

Пусть атомы сортов  $A$  и  $B$  располагаются в узлах решетки, у которой на  $i$ -й координационной сфере имеется  $N_i$  атомов. Концентрации атомов сортов  $A$  и  $B$  равны, соответственно,

$$c_A = \frac{n}{n+m}, \quad c_B = \frac{m}{n+m} \quad (1)$$

Через  $p_{AB}^{(i)}$  обозначим вероятность того, что на  $i$ -й координационной сфере атома сорта  $A$  находится атом сорта  $B$ . В бинарной структуре  $A_nB_m$  существуют следующие связи между вероятностями  $p_{AA}^{(i)}$ ,  $p_{BB}^{(i)}$ ,  $p_{AB}^{(i)}$  и  $p_{BA}^{(i)}$ :

$$p_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} = 1, \quad p_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} = 1, \\ c_A (p_{AA}^{(i)} - c_A) = c_B (p_{BB}^{(i)} - c_B). \quad (2)$$

Обозначим через  $\varphi_{AB}^{(i)}$  энергию связи пары атомов сортов  $A$  и  $B$ , расположенных на расстоянии равному радиусу  $i$ -й координационной сферы.

Потенциальная энергия структуры в расчете на один атом, при учете взаимодействия атомов в  $I$  первых координационных сферах, запишется в виде

$$E = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} \left( c_A p_{AA}^{(i)} \varphi_{AA}^{(i)} + c_A p_{AB}^{(i)} \varphi_{AB}^{(i)} + c_B p_{BA}^{(i)} \varphi_{AB}^{(i)} + c_B p_{BB}^{(i)} \varphi_{BB}^{(i)} \right). \quad (3)$$

Энергия полностью разупорядоченного состояния структуры определяется выражением (3) для  $p_{AA}^{(i)} = p_{BA}^{(i)} = c_A$ ,  $p_{BB}^{(i)} = p_{AB}^{(i)} = c_B$ , что дает

$$E_{disord} = \sum_{i=1}^I \frac{N_i}{2} \left( c_A^2 \varphi_{AA}^{(i)} + c_B^2 \varphi_{BB}^{(i)} + 2c_A c_B \varphi_{AB}^{(i)} \right). \quad (4)$$

Выберем энергию  $E_{disord}$  в качестве точки отсчета, и будем характеризовать энергию любой структуры разностью

$$\Delta E = E - E_{disord} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I N_i \alpha_i \omega_i, \quad (5)$$

где введены параметры ближнего порядка

$$\alpha_i = c_A (p_{AA}^{(i)} - c_A), \quad (6)$$

и энергии упорядочения

$$\omega_i = \varphi_{AA}^{(i)} + \varphi_{BB}^{(i)} - 2\varphi_{AB}^{(i)}. \quad (7)$$

При выводе соотношений (4-7) мы воспользовались соотношениями (1-2) и тем фактом, что  $c_A + c_B = 1$ .

Как видим из (5), энергия рассматриваемой структуры однозначно определяется координационными числами  $N_i$ , энергиями упорядочения  $\omega^{(i)}$ , а также параметрами  $\alpha_i$ , которые, по сути, являются параметрами ближнего порядка Каули.

Пусть атомы сплава располагаются в узлах решетки, у которой на  $i$ -й координационной сфере имеется  $N_i$  атомов. Числа  $N_i$  также называют координационными числами. Принимается, что диффузия в сплаве осуществляется по вакансионному механизму. Элементарным актом диффузии считается переход одного из атомов, окружающих вакансию, на её место. Предполагается, что любой атом из первых  $K$  координационных сфер имеет возможность занять место вакансии, и число таких атомов равно  $M = \sum_{k=1}^K N_k$ , где  $N_k$  - координационные числа. Каждому из  $M$  атомов приписывается вероятность  $P_m$  занять место вакансии в элементарном акте диффузии, так, что  $\sum_{m=1}^M P_m = 1$ . С этой целью, вычисляется изменение энергии сплава  $\Delta U_m$ , связанное с переходом атома на вакантное место и, для заданной температуры сплава  $T$ , вероятности определяются следующим образом

$$P_m = \frac{P_m}{\sum_{m=1}^M P_m}, \quad (7)$$

где

$$P_m = \exp\left(-\frac{\Delta U_m}{kT}\right), \quad (8)$$

и  $k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$  - постоянная Больцмана.

#### 4. Описание алгоритма понижения температуры

В предлагаемой модели на каждом элементарном шаге диффузии (единичный скачок вакансии) производится уменьшение температуры на  $\Delta T$ . Таким образом, моделируется отвод тепла от кристаллического тела. Процесс упорядочения может протекать только при переохлаждении металла ниже температуры Курнакова. Степень переохлаждения характеризуется разностью между температурой Курнакова и температурой кристалла.

В процессе охлаждения сплавов может выделяться скрытая теплота, связанная с фазовыми переходами, например, с переходом порядок-беспорядок. Выделяющаяся при фазовом переходе теплота учитывалась путем увеличения температуры кристалла на величину  $kC$  К, где  $k$  - безразмерный коэффициент, в случае если в процессе расчета  $\Delta E$  (5) энергия оставалась равной той, которая рассчитывалась до перескока вакансии. Таким образом, модель учитывает скрытую теплоту, выделяющуюся при фазовых переходах.

В приведенных ниже примерах принималось  $C = 0,5$  К,  $k=1/50$ . Процесс охлаждения моделировался, начиная с температуры 2000 К и до достижения температуры 300 К. В качестве исходной структуры брался полностью разупорядоченный сплав.

#### 5. Результаты моделирования

Моделирование проводилось для четырех вариантов энергий парных связей, приведенных в Таблице 1. В последних двух столбцах таблицы указаны соответствующие значения энергий упорядочения на первой и второй координационных сферах.

Результаты, полученные для четырех рассмотренных вариантов энергий парных связей для сплава стехиометрического состава АВ, представлены зависимостями температуры сплава от времени (кривыми охлаждения сплава) (Рис. 1), зависимостями энергии сплава от времени (Рис. 2) и структурами сплава в конце процесса охлаждения (Рис. 3). Время измеряется числом элементарных актов диффузии.

Рассмотрим характерные области, возникшие на кривых охлаждения в ходе упорядочения сплава для первого варианта. При температуре 600 К и времени от  $\approx 6300$  до  $\approx 7100$  наблюдается характерное изменение кривой охлаждения связанное с увеличением наклона и последующим выходом на горизонтальную площадку, что связано с выделением скрытой теплоты. При этом энергия сплава от времени, в аналогичном временном промежутке, будет неизменной (рис.2 кривая 1). На кривой охлаждения наблюдаются и другие временные интервалы с небольшими площадками например, от 8300 до 8500 и от 9000 и до 9100, при этом их длина, в первую очередь, зависит от константы  $C$ , учитывающий скорость охлаждения. При построении фазовых диаграмм важна фиксация горизонтальных площадок. В рассматриваемом примере, на кривой охлаждения, их количество при температуре от 600 К до 300 К равно 4, это говорит о том, что в этом температурном интервале возможно образование четырех промежуточных фаз. Пример такого количества промежуточных фаз состава АВ можно наблюдать на фазовой диаграмме состояния Cu-Au.

#### 6. Обсуждение результатов и выводы

На основе компьютерного моделирования были описаны термические кривые охлаждения кинетика упорядочения в процессе отвода тепла для сплавов стехиометрии АВ,  $A_3B$  и  $A_3B_5$  при различных энергиях упорядочения. Согласно вводимым параметрам стало возможным моделирование термических кривых охлаждения и кинетики упорядочения при различных скоростях степеней переохлаждения.

Для варианта 1 Табл. 1 на кривой охлаждения наблюдаются области (рис. 1 кривая 1) с небольшими площадками их длина в первую очередь зависит от константы  $C$ , учитывающей скорость охлаждения. В интервале температур, при которых образуются полки на кривых охлаждения возможно образование промежуточных фаз.

Для варианта 2 Табл. 1 были построены кривые охлаждения для состава АВ и  $A_3B$  (рис. 1 кривая 2 и рис. 4

кривая 1). На кривых охлаждения образуются характерные области полков и изменения наклонов кривой, свидетельствующие об образовании эвтектоидных смесей.

Для варианта 3 Табл. 1 на кривой охлаждения при 800 К наблюдаются ярко выраженная область изменения наклона кривой (рис. 1 кривая 3), поскольку упорядочение происходит быстро, и отсутствуют образования двух и более промежуточных фаз в процессе упорядочения.

Для 4 варианта Табл. 1 на кривой охлаждения (рис. 1 кривая 4), при температуре 700 К и времени 4500 начинается резкое изменение наклона кривой охлаждения, которое заканчивается при температуре 500 К и времени 5000 и формируется горизонтальная полка, которая продолжается 800 единиц времени. В то время как для состава  $A_3B_5$  при 800 К и времени 3800 образуется наклон кривой, который при 600 К переходит в небольшую полку, а уже при 500 К образуется более длинная полка. Такое распределение полков для составов АВ и  $A_3B_5$  характерно при образовании диаграмм состояния с эвтектическим равновесием.

Таким образом, перебирая состав и строя кривые охлаждения, становится возможным построение фазовой диаграммы бинарного сплава. В данной работе рассматривался бинарный сплав  $A_nB_m$  на квадратной решетке. Однако предложенная модель может быть использована для моделирования отдельных областей фазовых диаграмм состояния для реалистичных сплавов на трехмерных решетках.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №11-08-97057-р\_поволжье\_а.*

### Литература

- Khachaturian A.G. Teoriya of phase transformations and structure of firm solutions. M: Science, (1974) 384.
- Smirnov A.A. Molecular and kinetic theory of metals. M: Science, (1966) 488с.
- S. V. Starenchenko, E.V.Kozlov, V.A. Starenchenko. Zakonomernosti of thermal phase transition an order – a disorder in alloys with superstructures of L12, L12(M), L12(MM), D1a. – Tomsk: Publishing house: "NTL" (2007). 268.
- S. V. Dmitriev, M. D. Starostenkov, A.N. Zhdanov. Bases of the kristallogometrichesky analysis of defects in metals and alloys: The manual for higher education institutions – Publishing house of "AltGTU", (1995) 256.
- N. M. Matveeva, E.V.goats the Ordered phases in metal systems – Moscow: Publishing house "Science", –(1989) 247.
- A.I. Potekayev, A.A. Klopotov, E.V. Kozlov, V. V. Kulagin. Slaboustoychivye pretransitional structures in nickel-titanium – Tomsk: "NTL" under a general edition of A.I.Potekayev, 296.
- S.V. Dmitriev, E.V. Kozlov, H.B. Lomsky, M.D. Starostenkov. Russian Physics Journal. **3**, 73 (1997) (in Russian) [Дмитриев С.В., Козлов Э.В., Ломских Н.В., Старостенков М.Д. Изв. вузов. Физика **3**, 73 (1997)].
- O.V. Andrukova, E.V.Kozlov, S.V. Dmitriev, M. D. Starostenkov. ФТТ. 39(8), 1456 (1997) (in Russian) [О.В. Андрухова, Э.В. Козлов, С.В. Дмитриев, М.Д. Старостенков. ФТТ. 39(8), 1456 (1997)].
- M.D. Starostenkov, A.A.Tchaplygin, L.A. Popova. Fundamental problems of modern materials science. **9** (3), 367 (2012) (in Russian) [М.Д. Старостенков, А.А. Чаплыгина, Л.А. Попова. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **9**(3), 367 (2012)].
- M.D. Starostenkov, A.A.Tchaplygin, A.I. Potekayev. Fundamental problems of modern materials science. **9** (4), 503 (2012) (in Russian) [М.Д. Старостенков, А.А. Чаплыгина, А.И. Поткаев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **9** (4), 503 (2012)].
- A.I. Potekayev, V.V. Kulagin, A.A. Tchaplygin. News of higher educational institutions. Physics. 55(11) 7 (2012) (in Russian) [А.И. Поткаев, В.В. Кулагина, А.А. Чаплыгина. Известия высших учебных заведений. Физика. **56** (6), 14 (2013)].
- A.I. Potekayev, V.V. Kulagin, A.A. Tchaplygin. News of higher educational institutions. Physics. 55(11), 7 (2012) (in Russian) [А.И. Поткаев, В.В. Кулагина, А.А. Чаплыгина. Известия высших учебных заведений. Физика. **55** (11), 7 (2012)].
- V.V. Kulagina, L.A. Tchaplygina, L.A. Popova. Russian Physics Journal. **55** (7), 78 (2012) (in Russian) [В.В. Кулагина, А.А. Чаплыгина, Л.А. Попова. Известия высших учебных заведений. Физика. **55** (7), 78 (2012)].
- A.A. Kistanov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Fundamental problems of modern materials science. **8** (1), 46 (2011) (in Russian) [А.А. Кистанов, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **8** (1), 46 (2011)].
- A.A. Kistanov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Fundamental problems of modern materials science. **8** (4), 45 (2011) (in Russian) [А.А. Кистанов, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **8** (4), 45 (2011)].
- A.R. Khalikov, A.M. Iskandarov. NRussian Physics Journal. **12**, 87 (2012) (in Russian) [А.Р. Халиков, А.М. Искандаров. Известия высших учебных заведений. Физика. **12**, 87 (2012)].
- A.R. Khalikov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Materialovedenie, **7**, 3 (2012) (in Russian) [А.Р. Халиков, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Материаловедение, **7**, 3 (2012)].
- A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Crystallography. **57** (5), 829 (2012) (in Russian) [А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Кристаллография. **57** (5), 829 (2012)].
- A.R. Khalikov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Fundamental problems of modern materials science. **8** (4), 109 (2011) (in Russian) [А.Р. Халиков, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **8** (4), 109 (2011)].
- A.A Kistanov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Russian Physics Journal. **54** (10), 67 (2011) (in Russian) [А.А. Кистанов, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Известия высших учебных заведений. Физика. **54** (10), 67 (2011)].

21. A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Fundamental problems of modern materials science. **7** (3), 78 (2010) (in Russian) [А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **7** (3), 78 (2010)]
22. A.R. Khalikov, A.M. Iskandarov. Letters on Materials. **1** (4), 226 (2011) (in Russian) [А.Р. Халиков, А.М. Искандаров. Письма о материалах. **1** (4), 226 (2011)]
23. A.R. Khalikov, A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev. Fundamental problems of modern materials science. **8**(4), 109 (2011) (in Russian) [А.Р. Халиков, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **8** (2), 44 (2011)]
24. A.R. Khalikov. Materials science questions. **2**, 25 (2010) (in Russian) [А.Р. Халиков. Вопросы материаловедения. **2**, 25 (2010)]