

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ  
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 646.28:539.23

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ОБОЛОЧКИ ВОКРУГ ВЫДЕЛЕНИЙ ПРИ РАСПАДЕ  
ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА

© 2023 г. И. К. Разумов<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: rik@imp.uran.ru; ilya.k.razumoff@gmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В рамках кинетической теории диффузии по вакансиям (“метод дырочного газа”) получены выражения для потоков атомов в трехкомпонентном сплаве, позволяющие из микроскопических соотношений выразить кинетические коэффициенты через коэффициенты диффузии меченых атомов. При исследовании кинетики распада с привлечением этих выражений выявлены условия формирования неравновесных примесных оболочек, которые могут существенно затормаживать рост выделений и изменять свойства сплава.

*Ключевые слова:* спинодальный распад, трехкомпонентный сплав, примесные оболочки, микроскопическая теория диффузии

DOI: 10.31857/S0044453723030238, EDN: DYETOA

Свойства сплавов в значительной степени определяются их фазовым и структурным строением, которое формируется при повышенных температурах и остается метастабильным (в кинетическом смысле) в результате последующего охлаждения. В частности, большой интерес представляют сплавы на основе алюминия [1], титана [2], мартенситные стареющие стали [3], содержащие наноразмерные выделения. В последние годы возрос интерес к сплаву  $\alpha\text{FeCu}$  [4–6], в котором на начальных стадиях распада возникают когерентные с матрицей выделения ОЦК–Cu, повышающие прочность сплава, а при достижении размера выделений  $\sim 10$  нм их решетка перестраивается в ГЦК, и сплав становится хрупким. В подобных случаях актуален поиск механизмов стабилизации состояния, достигнутого на промежуточных стадиях распада. Известно, что эффективным способом управления кинетикой распада является использование легирующих добавок [6–12], которые влияют на термодинамическую устойчивость сплава или приводят к формированию вторичных выделений.

Термодинамика и кинетика распада в бинарном сплаве достаточно хорошо изучены [13]. В зависимости от положения фигуративной точки на фазовой диаграмме распад сплава может протекать по сценарию зарождения и последующего роста выделений [14], либо по сценарию нарастания длинноволновых флуктуаций состава (так

называемый спинодальный распад [15, 16]). В обоих случаях эволюция сплава на развитых стадиях описывается уравнениями Лифшица–Слезова [17].

Изучение кинетики распада в трехкомпонентном сплаве началось относительно недавно. Общий анализ проблемы был проведен в [18], выявлены типичные морфологии выделений для некоторой абстрактной модели. В последующих работах [19–21] было показано, что морфология выделений при распаде сильно зависит от соотношения диффузионных подвижностей компонентов. При этом рост выделений может затормаживаться в результате формирования оболочек (либо выделений вторичных фаз) вокруг первичных выделений под действием кинетических или термодинамических факторов. Возможные сценарии формирования таких оболочек были проанализированы в работе [22].

Несмотря на достигнутый прогресс в качественном понимании процессов, формулировка относительно простой, но в то же время достаточно последовательной кинетической модели распада в трехкомпонентном сплаве, по-прежнему является актуальной задачей. Так, в упомянутой выше работе [22] потоки атомов были определены в рамках феноменологического подхода, основанного на обобщенном законе Фика:  $J_i = -c_i M_{ij} \nabla (\delta F / \delta c_j)$ , где  $c_i$  – концентрация атомов  $i$ -го сорта,  $F$  – функционал свободной энергии Гинзбурга–Ландау,  $M_{ij}$  – элементы матрицы

подвижностей. Перекрестные элементы  $M_{ij}, i \neq j$  были приняты равными нулю, поскольку считается, что они дают малый вклад в кинетику [13]. Диагональные элементы  $M_{ii}$  были связаны с коэффициентами диффузии меченых атомов  $D_i$  посредством соотношения Эйнштейна:  $M_{ii} = -D_i/kT$ , справедливого в идеальном твердом растворе при условии, что можно пренебречь перекрестными элементами  $M_{ij}$ . В свою очередь, коэффициенты диффузии меченых атомов приняты равными собственным (парциальным) коэффициентам диффузии [23]. Как обсуждалось в работе [24], этот подход имеет ограничения применимости даже в бинарном сплаве, если отсутствует течение вещества (эффект Киркендалла [25]), и при этом необходимо корректно описывать диффузию атомов в объеме растущих выделений. Более последовательный подход предполагает вывод выражений для потоков атомов  $J_i$  в рамках микроскопической теории диффузии.

В работах [26–28] в рамках кинетической теории диффузии по вакансиям (“метод дырочного газа” [29]) были получены выражения для потоков атомов в бинарном сплаве. В этом подходе отсутствие течения вещества (локальное равновесие в вакансионной подсистеме) обеспечивается предельным переходом для потока вакансий,  $|J_V| \rightarrow 0$ , после чего выражение для коэффициента взаимной диффузии принимает простой вид:  $D = D_A D_B (1 - \Psi c_A c_B) / (D_A c_A + D_B c_B)$ , причем в случае идеального твердого раствора  $\Psi = 0$ . Аналогичное по сути выражение было получено в работе [30]. Отсюда следует, что в процессе распада в бинарном сплаве формируются области, в которых коэффициент взаимной диффузии меняется от значений, близких к  $D = D_A (c_A \rightarrow 0) \equiv D_A^0$  (коэффициент диффузии примеси А в матрице В), до значений, близких к  $D = D_B (c_B \rightarrow 0) \equiv D_B^0$  (коэффициент диффузии примеси В в матрице А). В работе [31] микроскопический подход, кроме того, был обобщен на случай упорядочивающегося бинарного сплава с двумя эквивалентными подрешетками.

В данной работе предложенный ранее подход [26–28, 31] обобщается на неупорядоченный трехкомпонентный сплав. Приводится вывод выражений для потоков атомов. Исследуются условия формирования неравновесных примесных оболочек вокруг выделений, возникающих при распаде сплава.

### ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Концентрации  $c_{i(V)}(\mathbf{r})$  атомов сорта  $i = 1, 2, 3$  и вакансий в узле решетки  $\mathbf{r}$  отождествим с вероятностями их обнаружения в этом узле, откуда, в

частности, следует  $c_V + \sum_{i=1}^3 c_i = 1$ . Полагаем, что диффузия происходит по вакансионному механизму, скачок атома возможен только в позицию одного из ближайших соседей, а парными корреляциями в распределении атомов можно пренебречь. Тогда уравнения эволюции концентраций имеют вид:

$$\frac{dc_i}{dt}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^Z v_l(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{r}) c_V(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) - v_l(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_l) c_V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) c_i(\mathbf{r}). \quad (1)$$

По сути уравнение (1) выражает баланс вещества: изменение (в единицу времени) вероятности обнаружения атома сорта  $i$  в узле  $\mathbf{r}$  складывается из вероятностей перехода атомов этого сорта из всех узлов ближайшего окружения в данный узел за вычетом вероятностей обратного перехода. Частоты переходов определим формулами:

$$v_l(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{r}) = v_{i0} \exp[(E_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) - E_i^S)/kT], \quad (2)$$

$$v_l(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_l) = v_{i0} \exp[(E_i(\mathbf{r}) - E_i^S)/kT],$$

где  $E_i(\mathbf{r})$  – энергия связи с окружением атома сорта  $i$  находящегося в узле с радиус-вектором  $\mathbf{r}$ ;  $E_i^S$  – энергия атома в седловой точке (далее для простоты полагаем  $E_\sigma^S = \text{const}$ ).

Предполагая, что концентрации  $c_{i(V)}(\mathbf{r})$  медленно меняются на расстояниях порядка  $a$ , проведем в (1) разложение в ряд по  $\mathbf{a}_l$  и выпишем уравнения эволюции, ограничившись первыми неисчезающими членами:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_i, \quad (3)$$

$$\mathbf{J}_i = \omega_i c_i c_V \nabla [\ln(c_V/c_i) - \nabla E_i/kT], \quad \omega_i = \frac{Z a^2}{2} v_i. \quad (4)$$

Здесь было использовано условие  $\sum_s \mathbf{a}_s = 0$ , возникающее в силу симметрии узлов решетки относительно выделенного узла, так что уравнения диффузии оказались определены квадратичными по  $a$  членами разложения.

Определим энергию атома в основном состоянии путем суммирования энергий парного взаимодействия  $\varphi^{\alpha\beta}(r)$  по узлам  $k$  всей решетки:

$$E_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \sum_k \varphi^{ij}(\xi_k) c_j(\mathbf{r} + \xi_k). \quad (5)$$

Проводя в (5) разложение в ряд по  $\xi_k$ , получим:

$$E_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \Phi_{ij}(c_j(\mathbf{r}) + R^2 \Delta c_j(\mathbf{r})), \quad (6)$$

$$\Phi_{ij} = \sum_k \Phi_{ij}^{(k)}(\xi_k).$$

В выражении (6) малый параметр  $R$  характеризует эффективный радиус межатомного взаимодействия, для простоты мы считаем его независимым от сорта атомов. Слагаемые порядка  $R^2$  необходимы для описания эволюции концентраций в области межфазных границ. При этом, строго говоря, предполагается дальнедействующий характер взаимодействий,  $R \gg a$ , так как в противном случае было бы необходимо проводить разложение в (4) до соответствующего порядка по параметру  $a$ .

Учитывая, что потоки атомов и вакансий связаны условием:

$$\mathbf{J}_V + \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i = 0, \quad (7)$$

сложим потоки атомов и выразим  $\nabla c_V$  в (4) через  $\mathbf{J}_V$ . Далее, полагая, что сплав заключен в сосуд с неподвижными стенками, а источники и стоки неравновесных вакансий отсутствуют, выполним предельный переход  $\mathbf{J}_V \rightarrow 0$ , означающий, что превращения реализуются в условиях локального равновесия вакансионной подсистемы, так что  $\mathbf{J}_V \ll \mathbf{J}_i$ . Полагаем также, что концентрация вакансий мала,  $c_V \ll c_i$ . В итоге получаем следующие выражения для потоков атомов:

$$\mathbf{J}_3 \approx -(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2), \quad (8)$$

$$\mathbf{J}_1 \left( \sum_{i=1}^3 \omega_i c_i \right) = \sum_{j=2,3} [\omega_1 c_V (\omega_j c_1 + \omega_2 c_2 + \omega_3 c_3) \nabla c_j - \omega_1 \omega_j c_V c_j \Psi_{1j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - \omega_1 c_V c_1 (\Psi_{12} + \Psi_{13} - \Psi_{23}) [\omega_2 c_2 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + \omega_3 c_3 (\nabla c_2 + R^2 \nabla \Delta c_2)] / 2, \quad (9)$$

$$\mathbf{J}_2 \left( \sum_{i=1}^3 \omega_i c_i \right) = \sum_{j=1,3} [\omega_2 c_V (\omega_j c_2 + \omega_1 c_1 + \omega_3 c_3) \nabla c_j - \omega_2 \omega_j c_V c_j \Psi_{2j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - \omega_2 c_V c_2 (\Psi_{21} + \Psi_{23} - \Psi_{13}) [\omega_1 c_1 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + \omega_3 c_3 (\nabla c_1 + R^2 \nabla \Delta c_1)] / 2, \quad (10)$$

где  $\Psi_{ij} = (2\Phi_{ij} - \Phi_{ii} - \Phi_{jj}) / kT$ . В случае бинарного сплава, когда  $c_3 = 0$ ,  $c_1 + c_2 = 1$ ,  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$ , формула (9) сводится к выражению, полученному ранее в [26–28], которое качественно подобно выражению

для потока атомов в феноменологической модели спиноподобного распада Кана–Хильярда [15]:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{\omega_1 \omega_2 c_V}{\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2} [(1 - \Psi_{12} c_1 c_2) \nabla c_1 - \Psi_{12} c_1 c_2 R^2 \nabla \Delta c_1]. \quad (11)$$

Исходя из определения коэффициента диффузии меченых атомов (коэффициента диффузии примеси) через закон Фика  $\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i$  в пределе малой концентрации  $c_i \rightarrow 0$  получаем из (11)

$$D_i^0 = \omega_i (c_i \rightarrow 0) c_V (c_i \rightarrow 0). \quad (12)$$

В общем случае коэффициент диффузии меченых атомов зависит от концентраций компонентов в сплаве, причем, в соответствии с формулами (2), (5), эта зависимость подчиняется закону Аррениуса:

$$D_i = D_{0i}^0 \exp \left[ \sum_{j=1}^3 \Phi_{ij} c_j / (kT) \right]. \quad (13)$$

Учитывая, что из экспериментов известны коэффициенты примесной диффузии в чистых веществах  $D_i(c_j \rightarrow 1) \equiv D_{ij}^0$  и коэффициенты самодиффузии  $D_i(c_i \rightarrow 1) \equiv D_{ii}^0$ , перепишем (13) в эквивалентной форме:

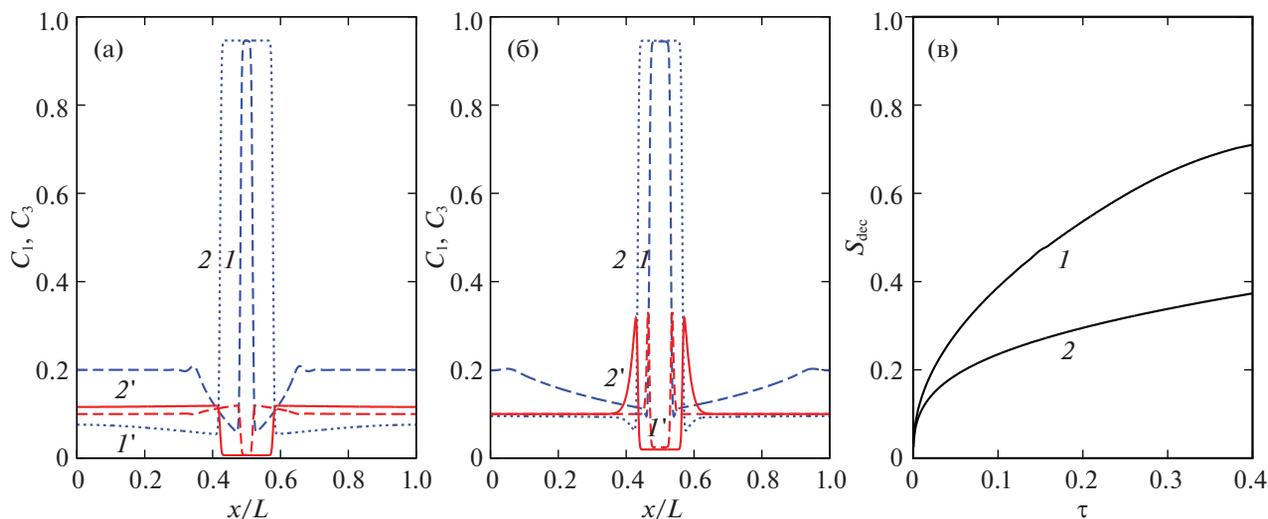
$$D_i = (D_{ii}^0)^{c_i} (D_{12}^0)^{c_2} (D_{13}^0)^{c_3}. \quad (14)$$

Наконец, перепишем выражения для потоков атомов (8), (9), используя  $D_i$  вместо  $\omega_i$ :

$$\mathbf{J}_1 \left( \sum_{i=1}^3 D_i c_i \right) = \sum_{j=2,3} [D_1 (D_j c_1 + D_2 c_2 + D_3 c_3) \nabla c_j - D_1 D_j c_1 c_j \Psi_{1j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - D_1 c_1 (\Psi_{12} + \Psi_{13} - \Psi_{23}) [D_2 c_2 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + D_3 c_3 (\nabla c_2 + R^2 \nabla \Delta c_2)] / 2, \quad (15)$$

$$\mathbf{J}_2 \left( \sum_{i=1}^3 D_i c_i \right) = \sum_{j=1,3} [D_2 (D_j c_2 + D_1 c_1 + D_3 c_3) \nabla c_j - D_2 D_j c_2 c_j \Psi_{2j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - D_2 c_2 (\Psi_{21} + \Psi_{23} - \Psi_{13}) [D_1 c_1 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + D_3 c_3 (\nabla c_1 + R^2 \nabla \Delta c_1)] / 2. \quad (16)$$

Решение системы уравнений (3), (15), (16), описывающей эволюцию концентраций компонентов сплава, при известных начальных и граничных условиях может быть получено численными методами. При этом для конкретного сплава коэффициенты диффузии меченых атомов могут быть вычислены, исходя из экспериментальных данных по формуле (14), а энергии взаимодействий  $\Psi_{ij}$  – с привлечением данных первопринципных расчетов.



**Рис. 1.** Кинетика роста выделения в сплаве с параметрами  $\Psi_{12} = \Psi_{13} = 6.5$ ,  $\Psi_{23} = 0$ ,  $c_{10} = 0.2$ ,  $c_{30} = 0.1$ ,  $L = 500R$ ; (а) распределения концентраций  $c_1(x)$  (1, 2) и  $c_3(x)$  (1', 2') в моменты времени  $\tau = 0.01$  (1, 1'), 0.4 (2, 2') при  $D_{ij}^0 = 1$ ; (б) распределения концентраций  $c_1(x)$  (1, 2) и  $c_3(x)$  (1', 2') в моменты времени  $\tau = 0.17$  (1, 1'), 2 (2, 2') при  $D_{32}^0 = D_{33}^0 = 10^{-4}$ , остальные  $D_{ij}^0 = 1$ ; (в) эволюция степени распада по компоненту “1” для случаев (а) и (б) соответственно.

Для анализа кинетики превращения удобно использовать интегральную степень распада по компоненту  $i$ :

$$S_{\text{dec}}^{(i)}(t) = \frac{1}{2c_{i0}(1 - c_{i0})L^d} \int |c_i(\mathbf{r}, t) - c_{i0}| d\mathbf{r}, \quad (17)$$

где  $d$  – размерность задачи,  $L$  – размер образца,  $c_{i0}$  – средняя по образцу концентрация компонента  $i$ ,  $0 \leq S_{\text{dec}}^{(i)} \leq 1$ .

### КИНЕТИКА РАСПАДА СПЛАВА И ФОРМИРОВАНИЕ ОБОЛОЧЕК ВОКРУГ ВЫДЕЛЕНИЙ

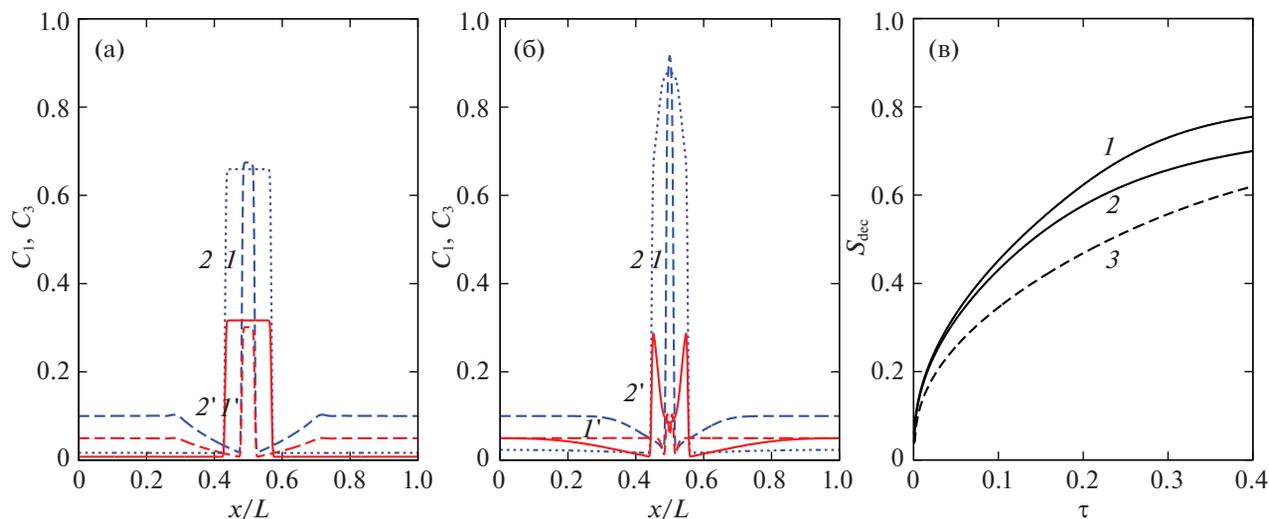
Ограничимся анализом некоторых решений системы (3), (15), (16) на 1D области, используя явную двухслойную конечно-разностную схему, с безразмерным временем  $\tau = tD_{11}^0/L^2$  и координатой  $x/L$ . Начальное состояние выбиралось однородным со средними концентрациями  $c_{i0}$  и малым возмущением в центре расчетной области. Использовались “зеркально-симметричные” граничные условия, означающие отсутствие потоков компонентов через границы расчетной области.

Как следует из результатов работы [22], кинетика распада в трехкомпонентном сплаве допускает большое многообразие сценариев в зависимости от соотношений параметров межатомных взаимодействий  $\Psi_{ij}$  и коэффициентов диффузии  $D_{ij}^0$ . Рассмотрим характерные сценарии, в которых  $\Psi_{12} > 0$ ,  $c_{10} < c_{20}$ , так что выделение на основе

компонента “1” формируется в матрице на основе компонента “2”. Приводимые далее значения коэффициентов диффузии при расчетах обезразмерены на  $D_{11}^0$ .

В случае  $\Psi_{13} > 0$ ,  $\Psi_{23} = 0$  в процессе роста выделения компонент “3” вытесняется из объема выделения в матрицу. Если при этом коэффициенты диффузии компонентов в матрице  $D_{12}^0$  и  $D_{32}^0$  сопоставимы, за время роста выделения компонент “3” успевает почти равномерно распределиться в матрице (см. рис. 1а). Если же  $D_{12}^0 \gg D_{32}^0$ , тогда к моменту завершения роста выделения компонент “3” остается вблизи его поверхности в виде неравновесной оболочки, растворение которой возможно лишь на больших временах (см. рис. 1б). Кроме того, сравнение эволюции степени распада в этих двух случаях (рис. 1в) показывает, что низкая скорость диффузии компонента “3”, образующего оболочку, приводит к существенному замедлению роста выделения, потому что рост выделения предполагает перемещение оболочки.

В случае  $\Psi_{23} > 0$ ,  $\Psi_{13} = 0$  в процессе роста выделения, напротив, компонент “3” вытесняется из матрицы в объем выделения. Если при этом коэффициенты диффузии  $D_{12}^0$  и  $D_{31}^0$  сопоставимы, компонент “3” на всех стадиях практически равномерно распределен в объеме выделения (рис. 2а). Если же  $D_{12}^0 \gg D_{31}^0$ , тогда к моменту завершения роста выделения его центральная часть



**Рис. 2.** Кинетика роста выделения в сплаве с параметрами  $\Psi_{12} = \Psi_{23} = 8$ ,  $\Psi_{13} = 0$ ,  $c_{10} = 0.1$ ,  $c_{30} = 0.05$ ,  $L = 500R$ ; (а) распределения концентраций  $c_1(x)$  (1, 2) и  $c_3(x)$  (1', 2') в моменты времени  $\tau = 0.03$  (1, 1'), 0.5 (2, 2') при  $D_{ij}^0 = 1$ ; (б) распределения концентраций  $c_1(x)$  (1, 2) и  $c_3(x)$  (1', 2') в моменты времени  $\tau = 0.01$  (1, 1'), 2.5 (2, 2'),  $D_{31}^0 = 10^{-4}$ ,  $D_{32}^0 = D_{33}^0 = 10^{-2}$ , остальные  $D_{ij}^0 = 1$ ; (в) эволюция степени распада по компоненту “1” для случаев (а) и (б) соответственно (1, 2), а также в случае  $D_{31}^0 = D_{13}^0 = D_{23}^0 = 10^{-4}$ ,  $D_{32}^0 = D_{33}^0 = 10^{-2}$ , остальные  $D_{ij}^0 = 1$  (2').

остаётся существенно обедненной компонентом “3”, в то время как в приграничной области формируется слой обогащенный этим компонентом (рис. 2б). Сравнение эволюции степени распада в этих случаях показывает, что для замедления роста выделения необходимо дополнительное условие, а именно  $D_{13}^0 \ll D_{12}^0$ , что означает затрудненное проникновение атомов сорта “1” через оболочку (см. рис. 2в).

Заметим, что в представленном здесь примере замедление роста выделения обеспечивается в условиях сохранения пересыщенного состояния в матрице. При наличии ансамбля выделений речь могла бы идти также о замедлении кинетики распада на более поздней стадии, когда крупные выделения растут за счет мелких в условиях локально-равновесного состояния в матрице при неизменной степени распада  $S_{dec}$  (так называемая стадия “испарения–конденсации”) [17].

Таким образом, из данных, представленных на рис. 1 и 2, следует, что неравновесная оболочка вокруг выделений возникает в том случае, когда в результате действия термодинамического стимула к распаду примесные атомы вытесняются в ту фазу, в которой их диффузионная подвижность понижается. При этом снижение в области такой оболочки коэффициента диффузии атомов, образующих выделение, способствует торможению роста выделений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения для потоков атомов (15), (16) имеют более сложный вид по сравнению с выражениями, записанными в рамках феноменологического подхода [22], поскольку они предлагают обоснованный из микроскопических соображений вывод кинетических коэффициентов перед градиентами концентраций  $\nabla c_i$ . Феноменологический подход может быть адекватным в большинстве случаев, когда речь идет только о формировании выделений одной или нескольких фаз, т.е. об эффектах, обусловленных термодинамическими свойствами сплава. Однако при анализе эффектов, связанных с соотношением кинетических коэффициентов, включая формирование неравновесных оболочек, желательно опираться на выражения для потоков (15), (16), полученные в рамках микроскопической теории.

Неравновесная оболочка, затормаживающая распад, качественно подобная описанной выше (рис. 2б), наглядно наблюдалась в трехкомпонентном сплаве Al–Sc–Zr, содержащем 0.09 ат. % Sc и 0.03 ат. % Zr, методами 3D атомно-зондовой томографии (3D atom probe), высоко разрешающей электронной микроскопии (HREM) и малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) [19]. Было показано, что при  $T = 400\text{--}550^\circ\text{C}$  на некотором этапе кинетики формируются выделения новой фазы с характерным размером  $\sim 20$  нм, причем цирконий отсутствует в объеме выделений, в то время как его концентрация вблизи их поверх-

ности достигает 15 ат. %. Напротив, скандий отсутствует вблизи поверхности выделений, в то время как его концентрация в объеме выделений достигает 25 ат. %. Следует подчеркнуть, что дисперсное состояние с высокой плотностью мелких выделений достигалось именно в трехкомпонентном сплаве, что свидетельствует о взаимном влиянии примесей Sc и Zr.

Исходя из результатов моделирования распада сплава методом кинетического Монте-Карло (КМС) с выбором энергетических параметров на основе первопринципных расчетов, авторами работы [19] было предложено следующее объяснение эффекта. Данный сплав имеет термодинамическую склонность к распаду с формированием выделений частично упорядоченной фазы  $Al_3Zr_xSc_{1-x}$ , где  $0 < x < 1$ . В исходном однородном сплаве выполняется соотношение коэффициентов диффузии  $D_{Sc}^M \gg D_{Zr}^M$  (при температуре  $T = 450^\circ C$  их отношение составляет  $\sim 10^3$ ), поэтому на первом этапе формируются выделения пересыщенные скандием. На следующем этапе происходит перераспределение атомов Zr, которые мигрируют к выделениям, однако по кинетическим причинам не могут глубоко проникнуть в их объем за время эксперимента, потому что энергия активации диффузии высока в объеме упорядоченной фазы, так что коэффициент диффузии циркония в объеме выделения гораздо ниже, чем в матрице,  $D_{Zr}^P \ll D_{Zr}^M$  (по мнению авторов [19], основанному на первопринципных расчетах энергии активации, диффузия в объеме выделений упорядоченной фазы практически отсутствует, так что локальное термодинамическое равновесие за времена эксперимента не достигается). По той же причине коэффициент диффузии скандия через оболочку гораздо ниже, чем соответствующий коэффициент диффузии в матрице,  $D_{Sc}^P \ll D_{Sc}^M$ . Поэтому обмен атомами Zr между выделениями блокируется, и реализуется метастабильное (в кинетическом смысле) дисперсное состояние сплава. Авторы работы [19] также показывают, что, если при моделировании распада методом КМС принять коэффициенты диффузии примесей в матрице и объеме выделений одинаковыми, неравновесные оболочки вокруг выделений не формируются.

Таким образом, оценка, полученная на основании расчетов в нашей модели (рис. 1 и 2) свидетельствующая о том, что для наблюдения неравновесных оболочек вокруг выделений необходимо различие коэффициентов диффузии  $D_{ij}^0$  на 2–4 порядка, оказывается правдоподобной для некоторых систем. В то же время наша модель не позволяет выполнить корректное моделирование распада в сплаве Al–Sc–Zr, поскольку не учиты-

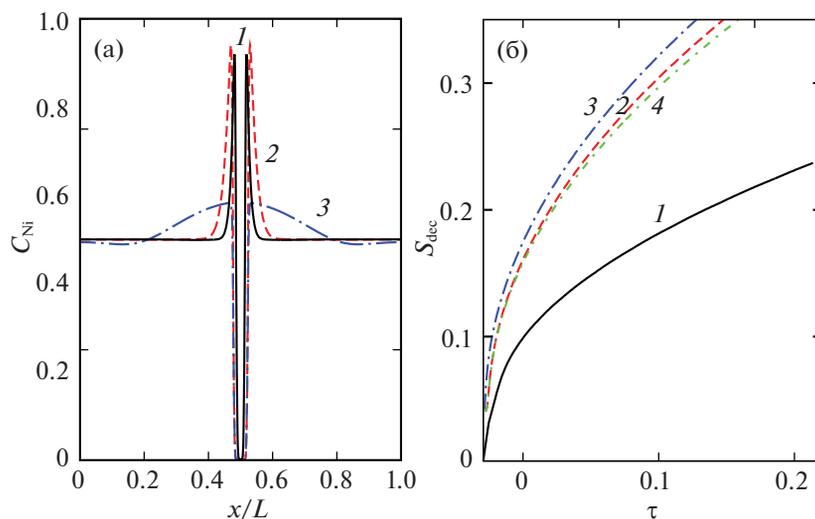
вает энергетических параметров, ответственных за упорядочение.

Рассмотрим теперь неупорядоченный сплав Cu–Ag–Ni, в котором, по нашему мнению, можно ожидать реализацию обсуждаемых эффектов. Оценим соотношения термодинамических и кинетических параметров, соответствующих этому сплаву в нашей модели. Хорошо известно, что бинарный сплав Cu–Ni образует непрерывный ряд твердых растворов при  $T > 800$  К и имеет широкие области взаимной растворимости компонентов даже при более низких температурах [32], компоненты Ag и Ni практически несмешиваемы в твердом состоянии даже при  $T = 1200$  К [33], а взаимная растворимость компонентов Ag и Cu при  $T = 1000$  К составляет  $\sim 5$  ат. % [33]. Отсюда следует, что при  $T \sim 800$  К для сплава Cu–Ag–Ni справедливо соотношение энергетических параметров:  $\Psi_{AgNi} \gg 1$ ,  $\Psi_{AgCu} \gg 1$ ,  $\Psi_{AgNi} \gg \Psi_{CuNi}$ . Пренебрегая концентрационной зависимостью этих величин, по данным CALPHAD [33], при  $T = 800$  К имеем:  $\Psi_{AgNi} = 16$ ,  $\Psi_{AgCu} = 8$ ,  $\Psi_{CuNi} = 2.8$ .

Значения коэффициентов диффузии  $D_{ij}^0$  ( $m^2/c$ ) оценим, исходя из экспериментальных данных [34] для температуры  $T = 800$  К:

$$\begin{aligned} D_{Ni\_in\_Ag} &= 9.6 \times 10^{-18}, & D_{Cu\_in\_Ag} &= 5.6 \times 10^{-17}, \\ D_{Ag\_in\_Ag} &= 4.4 \times 10^{-17}, & D_{Ni\_in\_Cu} &= 1.5 \times 10^{-19}, \\ D_{Cu\_in\_Cu} &= 2.4 \times 10^{-18}, & D_{Ag\_in\_Cu} &= 1.2 \times 10^{-17}, \\ D_{Ni\_in\_Ni} &= 1.1 \times 10^{-22}, & D_{Cu\_in\_Ni} &= 1.3 \times 10^{-21}, \\ D_{Ag\_in\_Ni} &= 3.1 \times 10^{-22}. \end{aligned}$$

Примем, что в первоначально однородном сплаве концентрация меди гораздо выше, чем концентрации серебра и никеля. Тогда на первом этапе следует ожидать формирования выделений Ag за счет обеднения этим компонентом исходной матрицы. Поскольку Ag и Ni имеют практически нулевую взаимную растворимость, и при этом коэффициенты диффузии Ni в серебре и Ag в меди примерно одинаковы, следует ожидать, что в процессе формирования и роста выделений атомы Ni быстро вытесняются из объема выделений в матрицу. При этом, как видно из справочных значений коэффициентов диффузии, подвижность атомов Ni в медной матрице на два порядка ниже, чем в объеме выделений серебра. Поэтому на начальных стадиях распада, когда рост выделений происходит быстро, следует ожидать, что вокруг выделений формируется “размытая” неравновесная оболочка, в которой концентрация Ni существенно выше, чем в объеме матрицы. На поздних стадиях распада, когда скорость роста выделений Ag снижается, уменьшается соответственно и поток атомов Ni из объ-



**Рис. 3.** (а) Распределение никеля к моменту времени  $\tau = 0.15$  в сплаве  $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}$  с реалистичными параметрами (1), в том же сплаве в предположении  $D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in}}\text{Ni}} = D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in}}\text{Cu}}$  (2), при дополнительном предположении  $D_{\text{Ni}_{\text{in}}\text{Cu}} = D_{\text{Ni}_{\text{in}}\text{Ag}}$  (3); (б) соответствующие степени распада по серебру в зависимости от времени; кривая 4 соответствует распаду в отсутствие никеля.

ема выделений в матрицу, так что максимальная концентрация Ni в оболочке начинает снижаться, и сплав эволюционирует к равновесному состоянию, в котором Ni распределен в матрице равномерно. Описанная ситуация качественно соответствует сценарию распада, представленному на рис. 1б. Отметим также, что поскольку коэффициент диффузии Ag в никеле на 4 порядка ниже, чем коэффициент диффузии Ag в меди, следует ожидать, что обогащенная никелем оболочка вокруг выделений Ag приводит к замедлению распада в подсистеме Ag–Cu на промежуточных стадиях.

На рис. 3 представлен результат расчета с приведенными выше параметрами для сплава  $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}$ . Как и ранее на рис. 2а и 2б, начальное состояние сплава было выбрано однородным с малым возмущением (в данном случае, по серебру) в центре расчетной области. На рис. 3а приводится распределение Ni к моменту времени  $\tau = 0.15$  (кривая 1), на рис. 3б эволюция степени распада по Ag (кривая 1). Можно видеть, что распределение Ni существенно неоднородно, так что его максимальная концентрация (достигаемая вблизи выделения серебра) примерно вдвое выше средней по образцу, т.е. возникает неравновесная оболочка вокруг выделения серебра. Исходя из размера расчетной области  $L = 500R$  и ширины межфазной границы  $\sim 1$  нм, используя формулу  $\tau = tD_{11}^0/L^2$ , получаем оценку характерного времени  $\sim 800$  с. Для сравнения приводятся также кривые 2 и 3, построенные для сплава с измененными коэффициентами диффузии. Кривая 2 построена в предположении, что коэффициенты

диффузии компонентов в никеле не отличаются от соответствующих коэффициентов диффузии в матрице меди,  $D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in}}\text{Ni}} = D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in}}\text{Cu}}$ . Можно видеть, что в этом случае вокруг выделения серебра по-прежнему формируется оболочка, обогащенная никелем, однако степень распада по серебру  $S_{\text{dec}} \sim 0.2$  реализуется в  $\sim 3$  раза быстрее. Кривая 3 построена в предположении, что, кроме того, никель диффундирует в меди с той же скоростью, что и в серебре,  $D_{\text{Ni}_{\text{in}}\text{Cu}} = D_{\text{Ni}_{\text{in}}\text{Ag}}$ . Можно видеть, что в этом случае неравновесная оболочка не наблюдается, а скорость распада по серебру дополнительно возрастает. Наконец, кривая 4 на рис. 3б построена в отсутствие в сплаве никеля, в этом случае эволюция степени распада мало отличается от двух последних тестовых ситуаций (кривые 2 и 3). Следовательно, можно констатировать, что, согласно нашим оценкам, в сплаве  $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}$  при  $T = 800$  К обогащенная никелем неравновесная оболочка вокруг выделений серебра должна приводить к замедлению роста выделений серебра в  $\sim 3$  раза.

Таким образом, в рамках микроскопического подхода получены выражения для потоков атомов в трехкомпонентном неупорядоченном сплаве, которые позволяют исследовать неравновесные состояния при распаде сплава, в том числе ненасыщенные выделения и формирование оболочек вокруг выделений на промежуточных стадиях распада. Показано, что неравновесная оболочка может существенно затормаживать рост выделения, если в ней понижены коэффициенты диффузии компонентов сплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” N AAAA-A18-118020190116-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gayle F.W., Goodway M.* // *Sci.* 1994. V. 266. P. 1015.
2. *Suna F., Zhang J.Y., Vermaut P. et al.* // *Mater. Res. Lett.* 2017. V. 5. P. 547.
3. *Jiang S., Wang H., Wu Y. et al.* // *Nature.* 2017. V. 544 (7651). P. 460.
4. *Leslie W.C. and Hornbogen E.* in *Physical Metallurgy* / Ed. by *R. W. Cahn and P. Haasen.* North-Holland, Amsterdam, 1996.
5. *Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E., Manganello S.J.* // *Metall. Trans.* 1997. V. 28A. P. 1274.
6. *Perez M., Perrard F., Massardier V. et al.* // *Philos. Mag.* 2005. V. 85. P. 2197.
7. *Mangonon P.L.* // *Metall. Trans. A.* 1976. V. 7A. P. 1389.
8. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K. et al.* // *Materials Today.* 2017. V. 20. № 3. P. 142.
9. *Mulholland M.D., Seidman D.N.* // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 1881.
10. *Michaud P., Delagnes D., Lamesle P. et al.* // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 4877.
11. *Ha D.J., Sung H.K., Park J.W., Lee S.* // *Metall. Mater. Trans. A.* 2009. V. 40A. P. 2568.
12. *Schemmann L., Zaefferer S., Raabe D. et al.* // *Acta Mater.* 2015. V. 95. P. 386.
13. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
14. *Becker R.* // *Proc. Phys. Soc.* 1940. V. 52. P. 71–76.
15. *Cahn J.W. and Hilliard J.E.* // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. P. 258.
16. *Cahn J.W.* // *Acta Metall.* 1961. V. 9. P. 795.
17. *Lifshits I.M., Slyozov V.V.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1961. V. 19. P. 35.
18. *Chen L.Q.* // *Acta Metallurgica et Materialia.* 1994. V. 42. № 10. P. 3503.
19. *Clouet E., Lae L., Epicier T. et al.* // *Nature Materials.* 2006. V. 5. P. 482–489.
20. *Ghosh S., Mukherjee A., Abinandanan T.A. and Bose S.* // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2017. V. 19. 15424 (10 pp).
21. *Bhaskar M.S., Abinandanan T.A.* // *Comp. Materials Science.* 2018. V. 146. P. 73.
22. *Разумов И.К., Горностырев Ю.Н.* // *ФТТ.* 2019. V. 61. P. 2462.
23. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
24. *Разумов И.К.* // *ФТТ.* 2022. V. 64. P. 19.
25. *Smigelskas A.D., Kirkendall E.O.* // *Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* 1947. V. 171. P. 130.
26. *Гапонцев В.Л., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. и др.* // *ФММ* 2005. Т. 99. № 4. С. 26.
27. *Разумов И.К., Горностырев Ю.Н.* Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов / В сб. научн. тр. IV школы-семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”, Магнитогорск, 2006. С. 99.
28. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Yermakov A.Ye.* // *J. Alloys and Compounds.* 2007. V. 434–435. P. 535.
29. *Процессы взаимной диффузии в сплавах* / Под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973. 359 с.
30. *Терехов С.В.* // *ЖТФ.* 2007. Т. 77. № 8. С. 36.
31. *Razumov I.K.* // *J. Engineering Physics and Thermophysics.* 2008. V. 81. № 4. P. 826.
32. *Iguchi Y., Katona G., Cserhati C. et al.* // *Acta Materialia.* 2018. V. 148. P. 49.
33. *Xing Jun Liu, Feng Gao, Cui Ping Wang, and Kiyohito Ishida* // *J. Electronic Materials.* 2008. V. 37. № 2. P. 210.
34. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics.* V. 26. *Diffusion in Metals and Alloys* / Ed. by H. Mehrer. — Springer-Verlag, Berlin, 1990. 747 pp.