

10. Немагнитные спиноводы и транспорт спина в полупроводниках / *Гуржи Р. Н., Калинин А. Н., Копелиович А. И. и др.* // Физика низких температур. 2001. Т. 27, № 11.
11. *Bemski G.* EPR in the n-InSb monocrystal // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4(2).
12. *Гершензон Е. М., Фогельсон М. С., Халитов В. Ю.* Исследование электронного парамагнитного резонанса на электронах проводимости кристаллов n-InSb // Физика и техника полупроводников. 1982. Вып. 16, № 7.
13. *Kuchar F., Kriechbaum M.* Electronic Paramagnetic Resonance and magnitoplasmic absorption in the semiconduction crystal // Lect. Note in Phys. 1982. V. 177.
14. *Борухович А. С., Осипов В. В., Виглин Н. А.* Спин-поляризованный транспорт и субмиллиметровая спектроскопия твердого тела // Физика твердого тела. 2002. Вып. 44, № 5.
15. *Бамбуров В. Г., Борухович А. С., Самохвалов А. А.* Введение в физикохимию ферромагнитных полупроводников. М., 1988.
16. *Осипов В. В., Виглин Н. А.* Спин-транспорт и спин-инжекция в структурах ферромагнитный полупроводник – полупроводник // Радиотехника и электроника. 2003. Вып. 48, № 5.
17. *Борухович А. С.* Физика материалов и структур сверхпроводящей и полупроводниковой спиновой электроники. Екатеринбург, 2004.

В. А. Гапонцев, В. В. Кондратьев

## К ТЕОРИИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА СПЛАВА С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТ, ИНДУЦИРОВАННОГО ПОТОКОМ ВАКАНСИЙ

Классические теории спинодального распада (явления абсолютной неустойчивости однородного твердого раствора относительно образования концентрационных волн) [1–4] описывают эволюцию бинарных сплавов к равновесному неоднородному состоянию. В настоящее время существует развитие этого подхода для многокомпонентных сплавов [5; 6] при условии локального равновесия более подвижных компонентов. Та же идея локального равновесия, примененная к полю концентрации вакансий, лежит в основе описания спинодального распада двухкомпонентного сплава за-

мещения, учитывающего вакансионный механизм массопереноса [7]. В работе [8] рассмотрен спинодальный распад в сплаве замещения в условиях радиационного воздействия в предположении локального равновесия как вакансионной подсистемы, так и поля концентрации межузельных атомов. Однако в системах, подверженных интенсивной пластической деформации (ИПД), наблюдаются явления, которые нельзя описать в рамках подходов, использующих принцип локального равновесия. К ним относятся возникновение сегрегаций при радиационном воздействии [9] и протекающие аномальные фазовые превращения при ИПД [10–13]. В работе [14] для объяснения этих превращений был предложен механизм, согласно которому перераспределение состава сплава с различными подвижностями компонентов и последующие фазовые превращения обусловлены потоком вакансий, вызванным внешними источниками, роль которых могут играть концентраторы напряжений в области границ зерен. Попытка строгого описания эволюции сплавов в рамках метода кинетического уравнения [15] при действии потоков точечных дефектов сталкивается с трудностями расщепления корреляций при неравновесном состоянии точечных дефектов. По этой же причине затруднено моделирование этих явлений в рамках метода молекулярной динамики.

В данной работе на основе развития метода дырочного газа [16; 17], по-видимому, впервые дано описание диффузионных превращений в сплавах замещения при действии потоков вакансий, вызванных внешними причинами, детальный анализ которых будет представлен позднее. Общая физическая часть вопроса обсуждалась нами ранее в работе [18].

**Обобщение метода неравновесного дырочного газа.** Для описания диффузии при наличии неравновесных вакансий применим метод неравновесного дырочного газа Гурова [16; 17]. В его основе лежит выражение для потока компонента, записанного для выделенного узла, и используется разложение в ряд Тейлора с точностью до линейных членов по параметру решетки. Для двухкомпонентного твердого раствора с кубической симметрией в системе отсчета, неподвижной относительно узлов кристаллической решетки, можно записать следующие выражения для потоков атомов сорта  $i = A, B$ :

$$J'_i = n_0 \left( \tau_i^{-1}(z) C_i(z) C_i(z+a) - \tau_i^{-1}(z+a) C_i(z+a) C_i(z) \right). \quad (1)$$

При этом выполняется условие  $J'_A + J'_B + J'_V = 0$ , где  $J'_V$  – поток вакансий. В выражении (1)  $n_0$  – число узлов решетки в единице объема,  $z$  и  $a$  – координата и параметр решетки; атомные концентрации компонент и вакансий связаны условием  $C_A + C_B + C_V = 1$ ;  $\tau_i^{-1}(z)$  – вероятность обмена местами атома сорта  $i$  в узле с координатой  $z$  с вакансией, расположенной в узле с координатой  $z+a$ . Для вероятности обмена атом – вакансия в соответствии с флуктуационной теорией Френкеля [17] примем

$$\tau_i^{-1}(z) = \beta v_i \exp(\Delta s_i/k) \exp(-Q_i/kT), \quad (2)$$

где  $\beta$  – безразмерный множитель;  $v_i$  – частота колебаний атома сорта  $i$ ;  $\Delta s_i$  – изменение энтропии при переходе атома в активированное состояние;  $Q = -E_i + A_i$ , где  $E_i$  – потенциальная энергия атома, зависящая от его окружения и  $A_i$  – постоянная, независящая от состава.

Энергии  $E_i$  являются функциями локальной концентрации и в квази-химическом приближении имеют простой вид:

$$E_i = Z(C_i \Phi_{ii} + C_j \Phi_{ij}); \quad i, j = A, B, \quad (3)$$

где  $Z$  – координационное число;  $\Phi_{ij}$  – потенциальные энергии парного взаимодействия ближайших атомов сорта  $i, j$ . В равновесном состоянии из выражений (1), (2) следует:

$$\left( \tau_i(z) C_i^e(z) / C_i^e(z) \right) = \left( \tau_i(z+a) C_i^e(z+a) / C_i^e(z+a) \right) = \text{const} \quad (4)$$

(верхний индекс «e» отмечает равновесные значения). В традиционном методе дырочного газа  $\tau_i$ ,  $C_V$  и другие величины, входящие в выражение (2), зависят от локального значения концентрации в узле, т. е. являются сложными функциями координаты. Дифференцируя выражение (4) по координате, получим:

$$\left( \left( d \ln(\tau_i C_i^e) / d \ln C_i^e \right) - 1 \right) \left( d C_i^e / dz \right) = 0.$$

Равенство нулю первого сомножителя в общем случае невозможно, следовательно, при традиционном подходе равновесное состояние должно быть только однородным.

Для систем, в которых могут возникать межфазные границы, необходимо учитывать нелокальный характер зависимости вероятностей  $\tau_i^{-1}(z)$  от концентрации. В общем случае они определяются функционалом

$$\tau_i^{-1} = \tau_i^{-1}(\sigma_i(z)), \quad \sigma_i(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(z') \tilde{\delta}(z' - z) dz'. \quad (5)$$

Здесь  $\tilde{\delta}(z)$  – дельтообразная функция с эффективным радиусом  $R$  (за оценку  $R$  можно принять, например, ширину межфазной границы  $\sim 1$  нм), нормированная на единицу. При отсутствии выделенного направления функция  $\tilde{\delta}(z)$  является четной; в пределе  $R \rightarrow 0$  она переходит в  $\delta$ -функцию Дирака, что соответствует обычному методу дырочного газа [17].

С учетом (5) разложение правой части выражения (1) в ряд Тейлора по степеням  $a$  с точностью до линейного члена имеет вид:

$$J'_i = \omega'_i C_i \frac{\partial C_i}{\partial z} - \omega'_i C_i \frac{\partial C_i}{\partial z} - C_i C_i \frac{\partial \omega'_i}{\partial \sigma_i} \frac{\partial \sigma_i}{\partial z}, \quad (6)$$

где  $\omega'_i = a n_0 \tau_i^{-1}$  – подвижности компонент сплава. Представим подынтегральное выражение в  $\sigma_i(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(z' + z) \tilde{\delta}(z') dz'$  в виде ряда Тейлора по степеням  $z$  до 2-го порядка:

$$\sigma_i(z) = C_i(z) + \Lambda^2 \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}, \quad \Lambda^2 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \tilde{\delta}(z) dz. \quad (7)$$

Здесь  $\Lambda \sim R \ll L$ , где  $L$  – расстояние между источником и стоком вакансий. Обоснованность совместного использования разложения (6) с точностью до 1-го порядка и разложения (7) с точностью до 2-го порядка связана с тем, что они производятся по двум разным независимым величинам: в случае (6) этот параметр –  $a$ , а в случае (7) –  $R$ . Физическая природа  $a$  и  $R$  различна, и можно лишь предполагать соотношение  $R > a$ .

Примем оценку  $\frac{\partial \omega'_i}{\partial \sigma_i} \frac{\partial \sigma_i}{\partial z} = \frac{\partial \omega'_i}{\partial C_i} \left( \frac{\partial \sigma_i}{\partial z} + \Lambda^2 \frac{\partial^3 C_i}{\partial z^3} \right)$ , что соответствует учету в разложении правой части (6) единственного члена, пропорцио-

нального старшей производной для концентрации. Тогда для потоков получим:

$$J'_i = -\lambda^2 C_i C_V \frac{\partial \omega'_i}{\partial C_i} \frac{\partial^3 C_i}{\partial \bar{z}^3} - \omega_i C_V \frac{\partial C_i}{\partial \bar{z}} + \omega'_i C_i \frac{\partial C_V}{\partial \bar{z}}, \quad (8)$$

где  $\bar{z} = zL^{-1}$ ,  $\lambda = RL^{-1}$  – малый безразмерный параметр ( $L$  имеет смысл размера зерна). Отметим, что парциальные коэффициенты диффузии компонент выражаются через подвижности как  $D'_i = \omega'_i C_V$ ,  $D_i = \omega_i C_V$ , причем величина  $(1 + \partial \ln \omega'_i / \partial \ln C_i)$  представляет собой термодинамический множитель парциального коэффициента диффузии.

При рассмотрении состояний, реализующихся на поздних стадиях процесса, скорость смещения зерна  $U$  в любом его сечении одинакова и равна  $-J'_V$ . Это позволяет перейти в систему отсчета, движущуюся вместе с зерном [17]. Тогда:  $J_k = J'_k - UC_k$  ( $k = A, B, V$ ). Учитывая, что в этой системе отсчета  $J_A + J_B = 0$  и  $C_A + C_B \simeq 1$  при  $C_V \ll 1$ , находим  $U \simeq J'_A + J'_B$ . В результате для потока компонента  $A$  получим выражение

$$J_A = -\lambda^2 C_V C_A C_B \left( \frac{d\omega'_A}{dC_A} + \frac{d\omega'_B}{dC_B} \right) \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3} - D \frac{\partial C_A}{\partial x} + (\omega'_A - \omega'_B) C_A C_B \frac{\partial C_V}{\partial x}. \quad (9)$$

Здесь  $x = \bar{z} - UtL^{-1}$ , а  $D = C_V(\omega_A C_B + \omega_B C_A)$  – коэффициент взаимной диффузии в форме Даркена. Выделяя термодинамический множитель, запишем его в виде

$$D = C_V (\omega'_A C_B + \omega'_B C_A) \left( 1 + \frac{C_A C_B}{\omega'_A C_B + \omega'_B C_A} \left( \frac{\partial \omega'_A}{\partial C_A} + \frac{\partial \omega'_B}{\partial C_B} \right) \right). \quad (10)$$

Коэффициент диффузии вакансий определен выражением  $D_V = \omega'_A C_A + \omega'_B C_B$  [17]. Отношение  $D/D_V \sim C_V \ll 1$ , следовательно, характерное время изменения концентрации вакансий много меньше времени изменения концентраций компонент. Это позволяет при расчете эволюции распределения компонент сплава считать поток неравновесных вакансий внешним параметром. Поэтому в (9) можно исключить градиент концен-

трации вакансий, выразив его через поток вакансий с помощью выражений (6) и условия  $J'_A + J'_B + J'_{V'} = 0$ . Тогда приходим к выражению

$$J_A = -\lambda^2 C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_A} \left( \frac{d \ln \omega'_A}{d C_A} + \frac{d \ln \omega'_B}{d C_B} \right) \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - D_G \frac{\partial C_A}{\partial x} - \frac{(\omega'_A - \omega'_B)}{D_A} C_A C_B J'_{V'}, \quad (11)$$

в котором фигурирует коэффициент взаимной диффузии в форме Гурова [19]

$$D_G = C_A \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_A} \left( 1 + C_A C_B \left( \frac{d \ln \omega'_A}{d C_A} + \frac{d \ln \omega'_B}{d C_B} \right) \right). \quad (12)$$

Примем, что вид зависимости подвижности от концентрации компонента тот же, что и в традиционном варианте метода дырочного газа (2), (3). Тогда

$$\omega'_{A,B} = \omega_{0,A,B} \exp \left( Z \frac{(\Phi_{AB} - \Phi_{AA, BB})}{kT} (1 - C_{A,B}) \right), \quad (13)$$

где  $\omega_{0,A,B}$  – подвижности в чистых веществах. С учетом (13) выражения (11), (12) примут вид:

$$J_A = \lambda^2 \Psi C_A C_B \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_A} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - D_G \frac{\partial C_A}{\partial x} - \frac{(\omega'_A - \omega'_B)}{D_A} C_A C_B J'_{V'}, \quad (14)$$

$$D_G = C_A \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_A} (1 - \Psi C_A C_B), \quad (15)$$

где  $\Psi = E_{mix}/kT$ ,  $E_{mix} = \Phi_{AB} - 0,5(\Phi_{AA} + \Phi_{BB})$  – энергия смешения сплава, которая определена обычным способом через парные потенциалы взаимодействия атомов на расстоянии первой координационной сферы (возможно и другое определение, например, в рамках теории среднего поля для систем с дальнедействующим потенциалом). Учет отброшенных членов разложения правой части (6), имеющих порядок  $\sim \Lambda^2$  не меняет свойства дифференциального оператора в (9), (11) и (14) не приводит к изменению качественного вида решений стационарной и нестационарной задач диффузии, а также практически не вносит количественных отличий.

Вид термодинамического множителя (выражение в скобках (15)) хорошо известен в теории регулярных твердых растворов [20]. В этой форме

он применялся для описания спинодального распада и восходящей диффузии [21–23]. Такого совпадения нет для уравнения, содержащего коэффициент взаимной диффузии в форме Даркена (10), что уже отмечалось ранее [17; 21]. Это означает, что адекватное описание диффузии по вакансионному механизму должно строиться на основе выражений (14) для потока компонента и коэффициента взаимной диффузии в виде (15).

Выражение для потока (14) полезно сравнить с его аналогами, полученными ранее. В исходном варианте метода дырочного газа [17]

$$J_A = -D_G \frac{\partial C_A}{\partial x} - \frac{(\omega'_A - \omega'_B)}{D_I} C_A C_B J'_I, \quad (16)$$

которое получается из (14) в пределе  $R \rightarrow 0$ . Эта запись содержит в себе возможность описания эффекта Киркендалла и также возникновения сегрегации на границах зерен, но она не позволяет описывать процессы возникновения и исчезновения фаз.

В теории спинодального распада Кана – Хилларда [21; 23] выражение для потока компонента включает 3-ю производную по концентрации

$$J_A = -D(1 - \Psi C_A C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} + K \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3}. \quad (17)$$

Это выражение использовалось ранее при описании распада твердого раствора в области спинодали и является частным случаем (14) при отсутствии потока вакансий. Его недостатком является нераскрытая связь коэффициента  $K$  с микроскопическими характеристиками.

Недавно в работе [15] был предложен вариант теории спинодального распада, построенный на основе кинетических уравнений в приближении среднего поля, в котором устранен недостаток предыдущего выражения:

$$J_A = -D_A(1 - \Psi C_A C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{a^2}{6} D_A \Psi C_A C_B \frac{\partial^3 C_A}{\partial x^3}. \quad (18)$$

Однако при выводе (18) не учитывалась специфика вакансионного механизма диффузии, так как использовалась модель прямых обменов атомов (фактически подразумевается равенство парциальных коэффициентов диффузии). Приводимое нами выражение для потока (14) не имеет

этих недостатков и содержит в себе выражения (16) – (18) как частные случаи.

**Стационарное состояние двухфазного сплава.** При отсутствии источников вакансий выражение (14) описывает классический спинодальный распад. В этом случае результаты наших численных расчетов [24] совпадают с данными ранних работ, выполненных в рамках континуального приближения [1; 2]. Однако наш подход позволяет рассмотреть кинетику двухфазной системы в условиях потоков неравновесных вакансий и, кроме того, не привязан к модели регулярного твердого раствора. Рассмотрим стационарное состояние, возникающее при действии на зерно, состоящее из двух фаз, постоянного эффективного потока вакансий  $J'_{V'} = \text{const}$ , т. е. пульсирующего потока с постоянным по времени средним значением.

Подставляя выражения для потоков компонент (14) в уравнения непрерывности  $\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial z}$  и исключая концентрацию вакансий с помощью условия  $C_A + C_B + C_{V'} = 1$ , получим замкнутую систему нелинейных уравнений диффузии для определения концентраций компонент сплава  $C_{A,B}(\bar{z}, t)$ . Непосредственное решение данной системы уравнений при импульсной генерации вакансий не представляется возможным. Анализ, проведенный ранее [22], показал, что решения этой системы определяются двумя сильно различающимися пространственно-временными масштабами, связанными с коэффициентом диффузии вакансий и коэффициентом взаимной диффузии, так как  $D_C/D_V \sim C_V \ll 1$ . При импульсной генерации вакансий и соответствующих параметрах импульса это приводит к тому, что за время впрыска вакансий распределение концентрации компонента не успевает измениться значительно [24].

Запишем систему уравнений диффузии для  $C_A(x, t)$ ,  $C_B(x, t)$  в системе отсчета, связанной с зерном. Первое уравнение получим, подставляя выражение для потока (14) в уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x}. \quad (19)$$

Второе уравнение следует из уравнения непрерывности для вакансий, в котором учтены условие  $J'_A + J'_B + J'_{V'} = 0$  и выражение (8). Принимая во внимание, что с точностью до членов квадратичных по концентрации вакансий потоки вакансий в различных системах отсчета равны

$J_V \approx J'_V$ , и пренебрегая слагаемым, пропорциональным третьей производной от концентрации компонента по координате в выражении для потока вакансий, получим:

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_V \frac{\partial C_V}{\partial x} - (\omega_A - \omega_B) C_V \frac{\partial C_A}{\partial x} \right). \quad (20)$$

Пусть на одной части границы поддерживается равновесная концентрация вакансий  $C_V(x=L) = C_V^e$ , а на другой изменение концентрации вакансий со временем имеет импульсный характер (рис. 1).

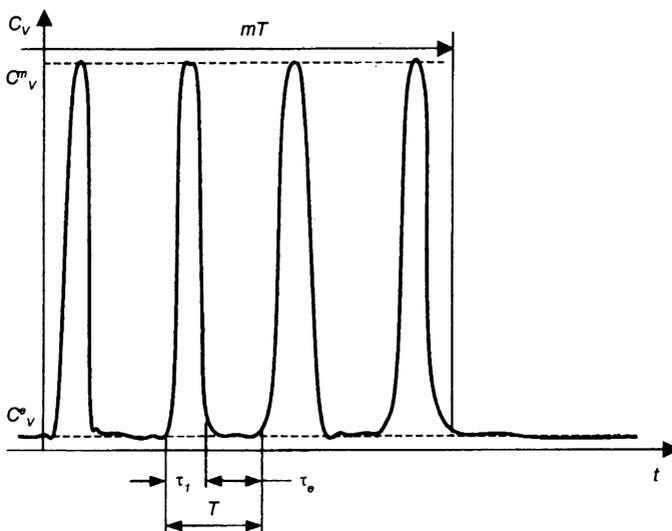


Рис. 1. Зависимость от времени концентрации вакансий на границе зерна в области источника вакансий ( $m$  – число импульсов вакансий, генерируемых в процессе пластической деформации)

Примем, что локальная концентрация компоненты за время  $\tau_r$  прохождения одного импульса вакансий меняется незначительно, а процесс гомогенизации твердого раствора за время между импульсами  $\tau_o$  «заморожен». Считаем, что выполнено и более сильное условие – время гомогенизации неоднородного состояния, возникающего при прохождении через

зерно цепочки импульсов, много больше времени прохождения этой цепочки через зерно. Это реализуется при условии  $C_i^m \gg C_i^e$  [24]. Тогда при решении уравнения (20) на интервале времени  $(mT, (m+1)T)$  ( $T$  – период следования импульсов), распределение компонента  $A$  можно считать фиксированным. Это позволяет использовать при решении уравнения (20) преобразование Лапласа и получить выражение для  $C_i(x, t)$ , являющееся функционалом распределения  $C_A(x, t)$ . В результате можно ввести эффективную концентрацию вакансий выражением

$$\langle C_i(\bar{t}) \rangle = \frac{1}{(\tau_i + \tau_i')} \int_{\bar{t}}^{\bar{t} + \tau_i + \tau_i'} C_i(t, x) dt,$$

где  $\bar{t} = mT$  «огрубленное» время ( $m$  – число прошедших импульсов). Тогда уравнение (19) можно привести к виду

$$\frac{T}{(\tau_i + \tau_i')} \frac{\partial C_A}{\partial \bar{t}} = - \frac{\partial \langle J_A \rangle}{\partial x}, \quad (21)$$

где  $\langle J_A \rangle$  определено выражением (14) с заменой  $C_i$  и  $J_i$  на  $\langle C_i \rangle$  и  $\langle J_i \rangle$ .

Анализ показывает, что для длинной цепочки импульсов квазистационарное решение уравнения (21) при условиях  $\langle J_A \rangle = 0$  и  $\langle J_i \rangle = \text{const}$  совпадает со стационарным решением уравнения (19) при  $J_A = 0$  и  $J_i^{eff} = \text{const}$ , где  $J_i^{eff} = \tau_i^{-1} \int_{\bar{t}}^{\bar{t} + \tau_i} J_i(0, t) dt$ . Проведенные численные расчеты,

когда была задана цепочка импульсов вакансий, подтвердили этот вывод.

Поскольку поток вакансий может рассматриваться как внешний параметр, то можно ограничиться анализом решений (19), рассматривая их как квазистационарные состояния сплава, получаемые в результате прохождения через зерно длинной цепочки импульсов вакансий, поэтому в основном тексте статьи знак усреднения по длительности импульса  $\langle \dots \rangle$  опускается, но все величины в уравнениях рассматриваются как эффективные.

Уравнение для стационарного распределения компоненты  $A$  при  $J_A = 0$  с учетом (14) примет вид:

$$\Psi \lambda^2 \frac{d^3 C_A}{dx^3} - \frac{(1 - \Psi C_A C_B)}{C_A C_B} \frac{dC_A}{dx} - \left( (\omega'_B)^{-1} - (\omega'_A)^{-1} \right) \frac{J'_I}{C_I} = 0. \quad (22)$$

Поток вакансий здесь рассматривается как параметр задачи. Для вакансий в областях, занятых фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , запишем стационарные уравнения диффузии:

$$D_{\alpha\beta}^V \frac{\partial C_V^{\alpha,\beta}}{\partial x} - (\omega_A^{\alpha,\beta} - \omega_B^{\alpha,\beta}) \frac{\partial C_A^{\alpha,\beta}}{\partial x} = -J'_I. \quad (23)$$

Уравнение (22) относится к классу сингулярно возмущенных уравнений: перед старшей производной стоит малый параметр, а коэффициент в предыдущем члене может менять знак. Уравнения такого типа хорошо известны в механике сплошных сред, а именно в теориях пограничного слоя и ударных волн. Для их решения развит метод сращиваемых асимптотических разложений [25]. В соответствии с ним в области «обострения» (резкого изменения решения) уравнение (22) следует решать в «растянутой» системе координат  $X = x/\lambda$ . Тогда оно преобразуется к виду:

$$\Psi \frac{d^3 C_A}{dX^3} - \frac{(1 - \Psi C_A C_B)}{C_A C_B} \frac{dC_A}{dX} - \lambda \left( (\omega'_B)^{-1} - (\omega'_A)^{-1} \right) \frac{J'_I}{C_I} = 0. \quad (24)$$

При этом само уравнение (22) пригодно вдали от области «обострения». Разлагая решения уравнений (23), (24) по параметру  $\lambda$ , в нулевом приближении получим уравнения для нахождения «внешнего»  $C_{A0}^{ex}$  (вне области обострения) и «внутреннего»  $C_{A0}^{in}$  (в области границы фаз) решений, т. е. во всей двухфазной области:

$$\left[ \frac{1 - \Psi C_{A0}^{ex} (1 - C_{A0}^{ex})}{C_{A0}^{ex} (1 - C_{A0}^{ex})} \right] \frac{dC_{A0}^{ex}}{dx} + \left( (\omega'_B)^{-1} - (\omega'_A)^{-1} \right) \frac{J'_I}{C_I} = 0, \quad (25)$$

$$\Psi \frac{d^3 C_{A0}^{in}}{dX^3} - \frac{[1 - \Psi C_{A0}^{in} (1 - C_{A0}^{in})]}{C_{A0}^{in} (1 - C_{A0}^{in})} \frac{dC_{A0}^{in}}{dX} = 0.$$

Решения этих уравнений определяются пятью произвольными постоянными:  $A_1, A_2, A_3$  и  $\mu, E$ . Для их нахождения имеются четыре граничных условия, которые следуют из условия совпадения внешнего решения с внутренним в некоторых точках слева и справа от концентрационной неоднородности, обозначаемых условно как  $\pm$ :

$$\left. \frac{dC_{A0}^{ex}}{dx} \right|_{-} = \left. \frac{dC_{A0}^{in}}{dx} \right|_{-}, \quad C_{A0}^{ex} \Big|_{-} = C_{A0}^{in} \Big|_{-},$$

$$\left. \frac{dC_{A0}^{ex}}{dx} \right|_{+} = \left. \frac{dC_{A0}^{in}}{dx} \right|_{+}, \quad C_{A0}^{ex} \Big|_{+} = C_{A0}^{in} \Big|_{+}. \quad (26)$$

Заметим, что в соответствии с методом сращиваемых асимптотических разложений конкретное положение точек сшивки внутреннего и внешнего решений не отражается на конечном результате. Пятое граничное условие следует из закона сохранения компоненты  $A$ :

$$\int_0^L C_A dx = C_{Aa}^c L_{0a} + C_{Ab}^c L_{0b}.$$

После интегрирования (19) приходим к уравнению

$$\Psi \frac{d^2 C_{A0}^{in}}{dX^2} + \Psi C_{A0}^{in} + \ln(1 - C_{A0}^{in}) - \ln C_{A0}^{in} = -\mu + \frac{1}{2} \Psi, \quad (27)$$

которое с точностью до обозначений совпадает с исходным уравнением теории модулированных структур Хачатуряна [22]. Постоянная интегрирования  $\mu$  является аналогом химического потенциала для распределенной системы. Умножая обе части (27) на  $(\partial C_{A0}^{in} / \partial X)$  и интегрируя его 2-й раз (далее верхний индекс «in» и нижний индекс «0», указывающие область применения и порядок приближения, для простоты опустим), получим:

$$\frac{1}{2} \Psi \left( \frac{\partial C_A}{\partial X} \right)^2 = f(C_A) - E - \mu C_A, \quad (28)$$

$$f(C_A) = \frac{1}{2} \Psi C_A (1 - C_A) + (1 - C_A) \ln(1 - C_A) + C_A \ln C_A. \quad (29)$$

Уравнение (28) было получено ранее Хачатуряном [22], причем коэффициент перед производной представлял собой свободный параметр. Его решение описывает неоднородное метастабильное состояние в неограниченной среде, соответствующее стационарной точке на поверхности свободной энергии. В нашем случае физический смысл решения другой – оно описывает неравновесное стационарное состояние сплава. Полученное выражение для плотности энергии твердого раствора  $f(C_A)$  известно в теории регулярного твердого раствора [17; 20]. Как было отмечено в работе [22], (28) является аналогом уравнения теории нелинейных колебаний, в котором постоянная  $-2E/\Psi$  имеет смысл полной энергии, а выражение  $2(\mu C_A - f)/\Psi$  играет роль потенциальной энергии. На рис. 2, б приведены графики функций  $f(C_A)$  и  $u(C_A) = E + \mu C_A$  для твердого раствора с ограниченной растворимостью (при  $\Psi > 4$ ). В этом случае решение уравнения (27) существует в интервале концентраций  $(C_{A1}, C_{A2})$ , где  $(f - u) > 0$ . Концентрации  $C_{A1}, C_{A2}$  являются точками поворота кривой (см. рис. 2, в). На рис. 2, а приведена равновесная фазовая диаграмма регулярного твердого раствора.

В данной работе постоянные  $E$  и  $\mu$ , в отличие от теории Хачатуряна, определяются из граничных условий (условий шивки внутреннего и внешнего решений (26)). В равновесном (невозмущенном потоком вакансий) состоянии концентрации в фазах совпадают с равновесными пределами растворимости [20], равновесное значение химического потенциала  $\mu^e = 0$  [22]. В результате из (28) находится постоянная интегрирования в предположении, что размеры зерен велики по сравнению с размером межфазной границы и на границах зерен можно пренебречь градиентами концентрации компонента. В состоянии равновесия прямая касается кривой плотности свободной энергии в точках обоих минимумов ( $y = E^*$ ) (см. рис. 2, б) [20]. При наличии потока вакансий происходит отклонение величин от равновесных значений. Условия шивки (26) с учетом (25), (28) имеют вид:

$$E + \mu C_A + f(C_A) \Big|_{\pm} = B^2 (C_A, C_V) \Big|_{\pm},$$

где

$$B = \lambda \frac{LJ_V'}{C_V} \frac{(\omega'_A - \omega'_B) C_A (1 - C_A)}{\sqrt{2\omega'_A \omega'_B (1 - \Psi C_A (1 - C_A))}}. \quad (30)$$

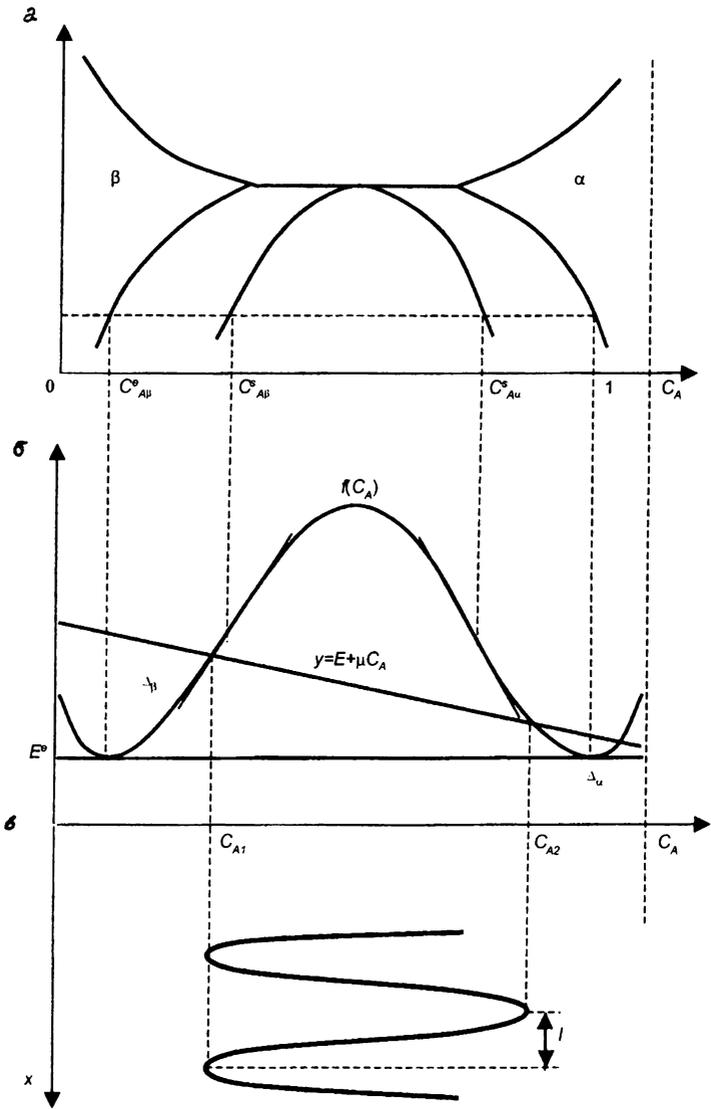


Рис. 2. Равновесная фазовая диаграмма твердого раствора с ограниченной растворимостью компонент (а); кривая плотности свободной энергии твердого раствора  $f(C_A)$  (б); концентрационная кривая компонента А в области обострения неоднородности (в)

Полагая концентрацию компонента  $A$  и вакансий слева от межфазной границы равной  $C_{Au}^e, C_{Vu}^e$ , а справа от нее –  $C_{A\beta}^e, C_{V\beta}^e$ , найдем  $E, \mu$ . В результате получим:

$$E = E^e + \frac{C_{Au}^e B^2 (C_{A\beta}^e, C_{V\beta}^e) - C_{A\beta}^e B^2 (C_{Au}^e, C_{Vu}^e)}{C_{Au}^e - C_{A\beta}^e},$$

$$\mu = \frac{B^2 (C_{A\beta}^e, C_{V\beta}^e) - B^2 (C_{Au}^e, C_{Vu}^e)}{C_{Au}^e - C_{A\beta}^e}.$$

Теперь нетрудно найти разности  $\Delta_{\alpha\beta} = y(C_{Au,\beta}^e) - E^e$ , которые характеризуют смещения прямой  $y = E + \mu C_A$  от ее равновесного положения:

$$\Delta_{\alpha\beta} = B^2 (C_{Au,\beta}^e, C_{V\beta}^e) \sim (J_V')^2. \quad (31)$$

Прямая  $y = E + \mu C_A$  всегда смещается вверх, а точки возврата концентраций  $C_{A1,2}$  лежат внутри интервала  $(C_{A\beta}^e, C_{A\alpha}^e)$ .

**Расширение областей растворимости сплава.** Из выражений (30), (31) следует, что смещения  $\Delta_{\alpha\beta} \sim (\lambda L J_V' / C_V)^2$ . Учитывая, что  $J_V' \approx D_V (C_V^m - C_V^e) / L$  и оценивая концентрацию вакансий ее средним значением, получим:

$$\frac{\Delta_{\alpha\beta}}{\Delta(\Psi)} = \frac{\lambda^2}{\Delta(\Psi)} \left( \frac{C_V^m - C_V^e}{C_V^m + C_V^e} \right)^2 \frac{4(\omega'_A C_A + \omega'_B C_B)^2 (\omega'_A - \omega'_B)^2 C_A^2 (1 - C_A)^2}{(\omega'_A \omega'_B)^2 (1 - \Psi C_A (1 - C_A))^2} \Bigg|_{\alpha,\beta}, \quad (32)$$

где

$$\Delta(\Psi) = \Psi + 8 \left| f(C_{Au,\beta}^e(\Psi)) \right| - 8 \ln 2, \quad \Delta(4) = 0.$$

Отношение (32) характеризует степень возмущения межфазной границы при наложении потока вакансий,  $\Delta(\Psi)$  – расстояние от прямой  $y = E + \mu C_A$  в положении, соответствующем равновесию, до вершины купола плотности свободной энергии (см. рис. 2, б).

Для сплавов со средним размером зерна от 25 нм до 1000 нм при  $R = 1$  нм получаем  $0,001 < \lambda < 0,04$ . При  $C_V^m / C_V^e > 10$  значение второго сомножителя в правой части (32) лежит в пределах  $10^{-6} \div 10^{-3}$ . Из хода фазо-

вых траекторий стационарного уравнения диффузии в областях, занятых фазами (это подтверждается также данными численных расчетов [24]), следует, что одним из условий расширения области растворимости и распада двухфазного состояния сплава является попадание корня уравнения  $\omega'_{.A} - \omega'_{.B} = 0$  в область фазовой диаграммы, ограниченную спинодалью  $C'_{.A\beta} \leq S \leq C'_{.A\alpha}$ . Если для подвижностей компонент принять выражения (13), то

$$S = \frac{1}{2} \left( 1 + \varphi + \frac{2}{\Psi} \ln \frac{\omega_{0A}}{\omega_{0B}} \right). \quad (33)$$

Нетрудно показать, что условие  $C'_{.A\beta} \leq S \leq C'_{.A\alpha}$  выполняется, если  $\omega'_{.A0}/\omega'_{.B0} \sim 1$ . При этом для третьего члена в правой части (32) получаем оценку  $\sim 0.04$ , если  $C'_{.A\beta} \approx 0.1$  и  $C'_{.A\alpha} \approx 0.9$  (узкие области растворимости). Тогда

$$\frac{\Delta_{\alpha,\beta}}{\Delta(\Psi)} \sim \frac{(4 \times 10^{-8} \div 0.64 \times 10^{-5})}{\Delta(\Psi)}.$$

Знаменатель этого отношения при  $\Psi = 4$  обращается в ноль. Крайне малая величина числителя означает, что эффект «разрушения» межфазной границы следует ожидать при значениях  $\Psi$ , немного превышающих число 4. Этот качественный вывод также хорошо подтверждается численными расчетами [24]. В остальных случаях межфазную границу можно считать невозмущенной, а значения концентраций на ней положить равными равновесным пределам растворимости:  $C'_{\alpha,\beta} = C''_{\alpha,\beta}$ , что позволяет найти две из оставшихся трех постоянных интегрирования  $A_1, A_2, A_3$ , а если еще пренебречь смещением межфазной границы, то отпадает необходимость в нахождении третьей.

В пределах каждой из фаз коэффициент перед производной в (25) не меняет знака и его можно положить постоянным, вычисленным при равновесных значениях концентраций. Второе слагаемое в (25) меняет знак при значении  $C_{.A} = S$ . Характер распределений концентрации в фазах связан со знаком разности подвижностей, т. е. с положением точки  $S$  на оси концентрации. Если  $S$  лежит вне интервала  $(0,1)$ , то разность подвижностей не меняет знака во всем интервале допустимых значений концентрации. Когда  $S$  оказывается внутри спинодали, определяемой уравнением

$\Psi C_A(1 - C_A) = 1$ , то знак разности подвижностей в различных фазах разный, но не меняется в пределах одной фазы. Только эти случаи рассматриваются ниже. Второе упрощение касается зависимости концентрации вакансий от координаты, которая принимается линейной в пределах каждой фазы (считается, что  $D_{V,\beta}^{\alpha} = \text{const}$ ). Пусть  $L_{0\alpha}$  и  $L_{0\beta}$  – размеры фаз ( $L_{0\alpha} + L_{0\beta} = L$ ). Тогда имеем:

$$C_{V'} = \begin{cases} C_{V'}^m - (C_{V'}^m - C_{V',\alpha\beta}^f) \frac{x}{L_{\alpha\beta}}, & 0 < x < L_{\alpha\beta}, \\ C_{V',\beta,\alpha}^f - (C_{V',\beta,\alpha}^f - C_{V'}^e) \frac{(x - L_{\alpha\beta})}{L_{\beta,\alpha}}, & L_{\alpha\beta} < x < L \end{cases}$$

Интегрируя (26), получим распределения концентрации компоненты  $A$  в фазах

$$C_A = \begin{cases} C_{A,\alpha\beta}^e + (\omega'_{A,\alpha\beta} - \omega'_{B,\alpha\beta}) \bar{B}(C_{A,\alpha\beta}^e, C_{V',\alpha\beta}^e) \ln(C_{V'}/C_{V',\alpha\beta}^e), & 0 < x < L_{\alpha\beta}, \\ C_{A,\beta,\alpha}^e + (\omega'_{A,\beta,\alpha} - \omega'_{B,\beta,\alpha}) \bar{B}(C_{A,\beta,\alpha}^e, C_{V',\beta,\alpha}^e) \ln(C_{V'}/C_{V',\beta,\alpha}^e), & L_{\alpha\beta} < x < L, \end{cases} \quad (34)$$

где  $\bar{B}(C_A, C_{V'}) = \sqrt{2} D_{V'} (\omega'_A - \omega'_B)^{-1} B(C_A, C_{V'})$ . Из выражений (34) следует, что характер изменения концентрации зависит от разности подвижностей компонент в фазах. На рис. 3, 4 приведены кривые  $C_A(x)$  для некоторых характерных случаев. Кривые на рис. 3, *a, б* отличаются различным расположением фаз относительно источника вакансий. При этом знак разностей подвижностей компонент в фазах одинаков и меньше нуля ( $S < 0$ ). В состоянии, изображенном на рис. 3, *a*, при усилении потока вакансий концентрации компоненты  $A$  на границах зерна в области источника и стока монотонно приближаются к предельным значениям: единица и ноль. Это отвечает обычному виду концентрационных кривых в двухфазной задаче. На рис. 3, *б* исходное расположение фаз заменено противоположным. Согласно (34) концентрации компонент во всей двухфазной области оказываются в зоне метастабильных состояний, что соответствует расширению области растворимости, которое наблюдалось, например, в системе Al – Fe [10]. В этом случае концентрации в области источника и стока вакансий смещаются к границам спинодали. При некотором критическом перепаде концентрации вакансий (и, соответственно, потоке вакансий) концентрация компоненты достигает границы спинодали. При этом стационарный режим теряет устойчивость и возникнет новая межфазная граница, что приводит к росту новой

и растворению старой фазы. При достижении устойчивого стационарного режима фазы поменяются местами и расположатся как на рис. 3, а. При смене условия  $S < 0$  на  $S > 1$  направление изменения концентрации в  $\alpha$ -фазе становится таким, каким оно было в  $\beta$ -фазе, и наоборот. Отметим, что при произвольном расположении фаз относительно источников и стоков вакансий в ряде зерен концентрация компоненты входит в область метастабильных состояний, а в других зернах она отклоняется в область растворимости.

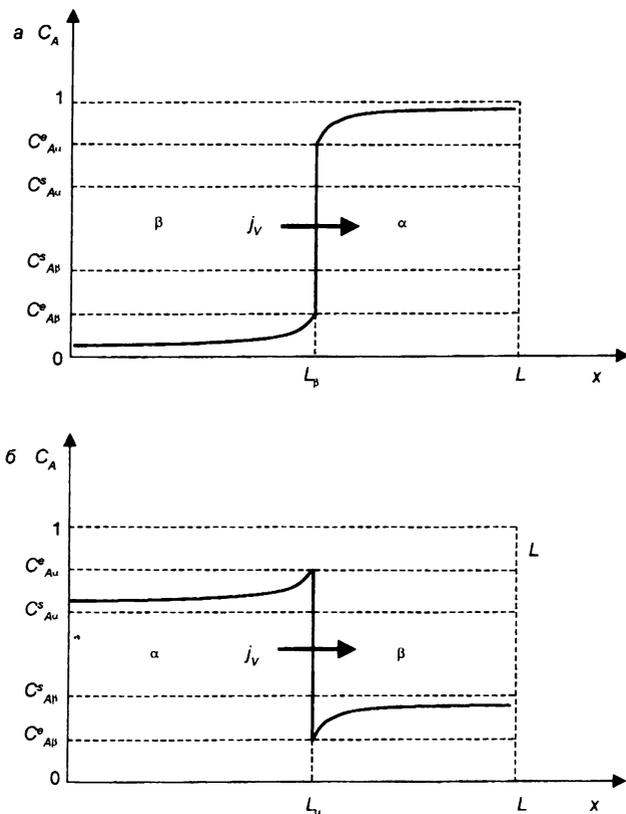


Рис. 3. Распределения концентрации компоненты  $A$  при различном расположении фаз сплава относительно источника и стока вакансий (корень уравнения  $\omega'_A - \omega'_B = 0$  лежит вне интервала допустимых значений концентрации) у источника вакансий:  
 $a$  – фаза  $\beta$ ;  $b$  – фаза  $\alpha$

На рис. 4 изображено состояние, когда  $C_{A\beta}^s < S < C_{Au}^s$  и знак разности подвижностей в фазах различен. В этом случае в области стока вакансий концентрация удаляется от спинодали, а в области источника вакансий приближается к ней. При противоположном расположении фаз наблюдается та же закономерность. Такое поведение связано с характером зависимости подвижностей от концентрации, специфичным для модели регулярного твердого раствора (13). В результате образование новой межфазной границы возможно только в области источника вакансий, но не в области их стока.

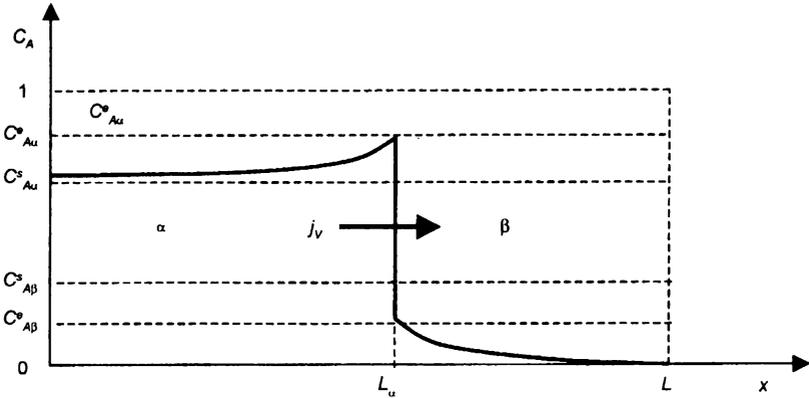


Рис. 4. Распределение концентрации компоненты  $A$  (корень уравнения  $\omega'_A - \omega'_B = 0$  лежит внутри спинодали:  $C_{Au}^s \leq S \leq C_{A\beta}^s$ )

Таким образом, устойчивого расширения области растворимости сплава, описываемого моделью регулярного раствора, можно ожидать: 1) при пересечении потоком вакансий межфазной границы; 2) значительном перепаде концентрации вакансий  $C_v^m / C_v^e > 10$ ; 3) попадании корня уравнения  $\omega'_A(C_A) - \omega'_B(C_A) = 0$  (определен выражением (34)) в область спинодали  $C_{A\beta}^s < S < C_{Au}^s$ ; 4) при малом превышении величиной  $\Psi$  значения числа 4, но таком, что разность  $\Psi - 4$  больше некоторого критического значения, отделяющего режим расширения области растворимости от режима концентрационных волн.

**Распад двухфазного сплава.** Если  $C_{A\beta}^s < S < C_{Au}^s$ , то концентрация компонента в области источника вакансий достигает спинодали и образуется новая межфазная граница. Ее возникновение может привести к распа-

ду двухфазного состояния сплава и образованию модулированной структуры. Качественное описание этой ситуации дает решение уравнения (28) – нулевого приближения в разложении «внутреннего» уравнения. Интегрируя его по концентрации от  $C_{A1}$  до  $C_{A2}$  (концентрации в точках поворота кривой  $C_A(x)$  (см. рис. 2), получим выражение для полупериода концентрационной волны:

$$l = \lambda \sqrt{\Psi/2L} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A (f(C_A) - E - \mu C_A)^{-1/2}, \quad (35)$$

которое с точностью до коэффициента совпадает с аналогичным в теории Хачатуряна [22]. Условием распада двухфазного состояния следует принять соотношение  $2l < L$ .

В несобственном интеграле (35) вклад от краев интервала ( $C_{A1}$ ,  $C_{A2}$ ) становится доминирующим при стремлении концентраций в точках поворота к равновесным пределам растворимости. Прямая  $\chi(C_A) = E + \mu C_A$  стремится к своему положению в равновесии  $y = E^*$  (см. рис. 2, б), а углы между ней и касательными к кривой  $f(C_A)$  в точках их пересечения (при  $C_A = C_{A1,2}$ ) стремятся к нулю. Это ведет к монотонному стремлению интеграла к бесконечности, т. е.  $l \rightarrow \infty$  при  $C_{A1,2} \rightarrow C_{A\alpha,\beta}^*$ . Поскольку положение прямой  $\chi(C_A) = E + \mu C_A$  зависит от отношения (34), а оценка его числителя дает очень малое значение, то следует ожидать: 1) что возникновение концентрационных волн возможно при тех же условиях, что и устойчивое расширение области растворимости, но при этом разность  $\Psi - 4$  ( $> 0$ ) не должна превышать критического значения, после которого реализуется режим расширения области растворимости; 2) слабое отклонение концентраций  $C_{A1,2}$  от равновесных пределов растворимости  $C_{A\alpha,\beta}^*$  приведет к уменьшению величины полупериода концентрационной волны  $l$  от бесконечности до конечного значения.

В случае классического спиноподобного распада после линейной стадии распада возникает состояние, имеющее характерные особенности модулированной структуры, описанной Хачатуряном (из ряда мод выделяются те, которые задают период структуры). После этой стадии сплав релаксирует к двухфазному равновесному состоянию. В ситуации, рассмотренной в данной работе, процесс идет в обратном направлении: под воздействием потока вакансий равновесное двухфазное состояние разрушается,

и возникает концентрационная волна с параметрами модулированной структуры Хачатуряна (эти выводы подтверждаются также численными расчетами [24]). Уравнения, лежащие в основе описания этого процесса, те же, что и уравнения, положенные в основу классической теории спинодального распада, но содержат дополнительный член, описывающий действие потока вакансий. Отметим, что эволюция состояния сплава при действии потока вакансий на абсолютно неустойчивое однородное исходное состояние развивается по схеме классического спинодального распада, но его конечным результатом являются концентрационные волны с теми же параметрами, что и в случае распада двухфазного состояния [24]. Это позволило определить последнее явление как спинодальный распад равновесного двухфазного состояния, индуцированный потоком вакансий.

Из численных расчетов следует [24], что развитие неустойчивости при распаде двухфазного состояния начинается от границы, расположенной в области источника вакансий, при достижении концентрацией спинодали. Анализ фазовых траекторий стационарной системы нелинейных уравнений диффузии позволяет утверждать, что этот сценарий эволюции характерен для регулярного раствора. Остается вопрос: как полученные выводы изменятся при переходе к другим моделям твердого раствора, отличным от регулярного?

**Обобщение теории на нерегулярные растворы.** В модели регулярного твердого раствора уравнение  $\omega'_A - \omega'_B = 0$  имеет единственный корень, причем  $\omega'_A > \omega'_B$  при  $C_A < S$  и  $\omega'_A < \omega'_B$  при  $C_A > S$ . Кроме того,  $T - C$ -диаграмма регулярного твердого раствора симметрична относительно значения концентрации, равного 0,5. Имеет смысл рассмотреть слабое отклонение твердого раствора от регулярного.

В работе [17] обсуждалась иная, чем описываемая выражением (13), зависимость предэкспоненциального множителя от концентрации, которая возникает, по Маннингу [26], при учете корреляционного фактора коэффициента диффузии. В результате возможно рассмотрение более общей ситуации, когда подвижности  $\omega_{A,B}(C_{A,B})$  заданы выражениями, близкими к (13). Примем для них аппроксимацию

$$\begin{aligned}\omega'_A &= \omega_{A0} (C_A + \delta_A)^{m_A} \exp[0,5\Psi(1+\Phi)(1-C_A)], \\ \omega'_B &= \omega_{B0} (1-C_A + \delta_B)^{m_B} \exp[0,5\Psi(1-\Phi)C_A].\end{aligned}\tag{36}$$

Показатели степени  $m_{A,B}$  и величины  $\delta_{A,B}$  рассматриваются как подгоночные параметры, причем  $\delta_{A,B}$  принимаются малыми по сравнению с интервалами растворимости. На рис. 5 приведен качественный вид кривых, соответствующих уравнениям (36). Из них видно, что возможны ситуации, когда  $\omega'_A > \omega'_B$  при  $C_A < S$  и  $\omega'_A < \omega'_B$  при  $C_A > S$ , например, кривые  $m_{A2}$  и  $m_{B1}$  на рис. 5, а или кривые  $m_{A7}$  и  $m_{B5}$  на рис. 5, б, но возникают и другие, когда  $\omega'_A < \omega'_B$  при  $C_A < S$  и  $\omega'_A > \omega'_B$  при  $C_A > S$ , например, кривые  $m_{A3}$  и  $m_{B4}$  на рис. 5, а или кривые  $m_{A8}$  и  $m_{B6}$  на рис. 5, б. Очевидно, что уравнение  $\omega'_A - \omega'_B = 0$  может иметь несколько корней на интервале  $(0,1)$ . Возможным вариантам параметров отвечает различный характер эволюции состояния сплава, поскольку значениям  $C_A = S$  соответствуют сепаратрисы на фазовом портрете  $(C_A, C_I)$  системы стационарных уравнений диффузии. При этом концентрация сплава может достигать спинодали не в области источника вакансий, а в области стока, что существенно облегчает потерю устойчивости исходного состояния сплава, поскольку реализуется максимальный дисбаланс процессов расслоения (за счет обратного эффекта Киркендалла) и гомогенизации. (из-за взаимной диффузии компонент) при отсутствии термодинамических стимулов к распаду сплава.

Покажем, что показатели  $m_{A,B}$  однозначно связаны с видом равновесной  $T - C$ -диаграммы твердого раствора и при известной энергии смешения могут быть определены по значениям равновесных пределов растворимости  $C'_{A,B} = C^c_{A,B}$ . Сравнение выражений для потока (14), полученного в данной работе, с аналогичными феноменологическими выражениями [20–22] приводит к отождествлению коэффициентов уравнений, стоящих при градиенте концентрации компонента  $D_G = K(d^2 f / dC_A^2)$ . Здесь  $K$  – кинетический коэффициент в выражении  $J_A = -K \nabla \mu$ , а  $f(C_A)$  – плотность свободной энергии твердого раствора. С учетом (14) можно записать

$$K \frac{d^2 f}{dC_A^2} = C_A C_B C_I \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_I} \left( \frac{1}{C_A C_B} + \frac{d \ln \omega'_A}{dC_A} + \frac{d \ln \omega'_B}{dC_B} \right). \quad (37)$$

Кинетический коэффициент  $K$  не должен зависеть от выбора модели твердого раствора, поэтому естественно отождествить множители в правой и левой частях равенства (37) следующим образом:

$$K = C_A C_B C_I \frac{\omega'_A \omega'_B}{D_I}, \quad (38)$$

$$\frac{d^2 f}{dC_A^2} = \frac{1}{C_A C_B} + \frac{d \ln \omega'_A}{dC_A} + \frac{d \ln \omega'_B}{dC_B}. \quad (39)$$

Именно при таком отождествлении и учете (14) выражение для плотности свободной энергии и термодинамический множитель коэффициента диффузии принимают вид, характерный для регулярного твердого раствора (29) и (15).

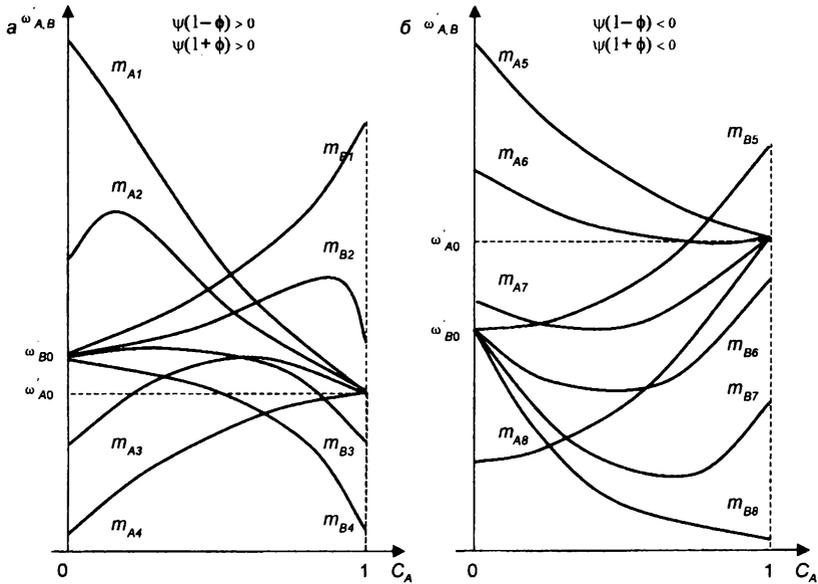


Рис. 4. Зависимости подвижностей компонент сплава от концентрации:  
 а – при  $m_{A1} < 0$ ,  $0 < m_{A2} < m_{A3} < 0,5\psi(1+\phi)$ ,  $m_{A4} > 0,5\psi(1+\phi)$ ;  
 $m_{B1} < 0$ ,  $0 < m_{B2} < m_{B3} < 0,5\psi(1+\phi)$ ,  $m_{B4} > 0,5\psi(1+\phi)$ ;  
 б – при  $m_{A5} < 0,5\psi(1+\phi)$ ,  $0,5\psi(1+\phi) < m_{A6} < m_{A7} < 0$ ,  $m_{A8} > 0$ ;  
 $m_{B5} < 0,5\psi(1+\phi)$ ,  $0,5\psi(1+\phi) < m_{B6} < m_{B7} < 0$ ,  $m_{B8} > 0$

Поэтому для твердых растворов, близких к регулярному, можно ожидать сохранения тех же функциональных зависимостей кинетического коэффициента и плотности свободной энергии с подвижностями компо-

нент сплава (38), (39). Тогда подстановка выражений (36) в (39) и последующее интегрирование приводят к выражению

$$f(C_A) = 0,5\Psi C_A(1 - C_A) + (1 + m_A)C_A \ln C_A + (1 + m_B)(1 - C_A) \ln(1 - C_A). \quad (40)$$

Это выражение получено в пренебрежении малыми величинами  $\delta_{A,B}$  в конечном равенстве. Уравнение спинодали задано условием  $d^2 f/dC_A^2 = 0$ , а равновесные пределы растворимости определены уравнениями

$$\left. \frac{df}{dC_A} \right|_{C_{A\beta}^e} = \left. \frac{df}{dC_A} \right|_{C_{A\alpha}^e} = \frac{f(C_{A\alpha}^e) - f(C_{A\beta}^e)}{C_{A\alpha}^e - C_{A\beta}^e}.$$

Вместе с (40) они позволяют построить фазовую диаграмму твердого раствора. На рис. 6 показаны несколько возможных фазовых диаграмм твердого раствора, близкого к регулярному. Если  $m_A = m_B$ , то фазовая диаграмма твердого раствора остается симметричной, но происходит перенормировка энергии смешения сплава (эффективная энергия смешения равна  $E_{\text{mix}}^{\text{eff}} = E_{\text{mix}}(m_{A,B} = 0)/(1 + 0,5(m_A + m_B))$ ).

Соответствующие фазовые диаграммы изображены на рис. 6, *a* – жирные кривые; тонкими линиями на рис. 6, *a*, *б* показаны кривые спинодали. Положительный знак показателей степени  $m_{A,B}$  приводит к одновременному расширению областей растворимости каждой фазы сплава, отрицательный – к одновременному сужению этих областей. Неравенство показателей степени ведет к отклонению фазовой диаграммы от симметрии (см. рис. 6, *б*): при  $m_A < m_B$  область  $\alpha$ -фазы сужается, а  $\beta$ -фазы расширяется, при  $m_A > m_B$  происходит обратное.

Если из независимых экспериментальных данных (например, из калориметрических измерений) известна энергия смешения сплава  $E_{\text{mix}}(m_{A,B} = 0)$ , то вид фазовой диаграммы твердого раствора позволяет определить величины показателей степени  $m_{A,B}$ .

**Интерпретация экспериментов по холодной интенсивной пластической деформации наноструктурных сплавов.** Расширение пределов растворимости в сплавах, подвергнутых холодной интенсивной пластической деформации, наблюдалось в системах Ni – Al, Ni – Ti, Ti – Cu, Fe – Al, Ti – Al [10–12] (методы деформации: сдвиг под давлением в накопальне Бриджмена и равноканальное угловое прессование). Образование

модулированных структур было зафиксировано при дроблении в шаровой мельнице смесей Cu-Fe и Cu-Co [13].

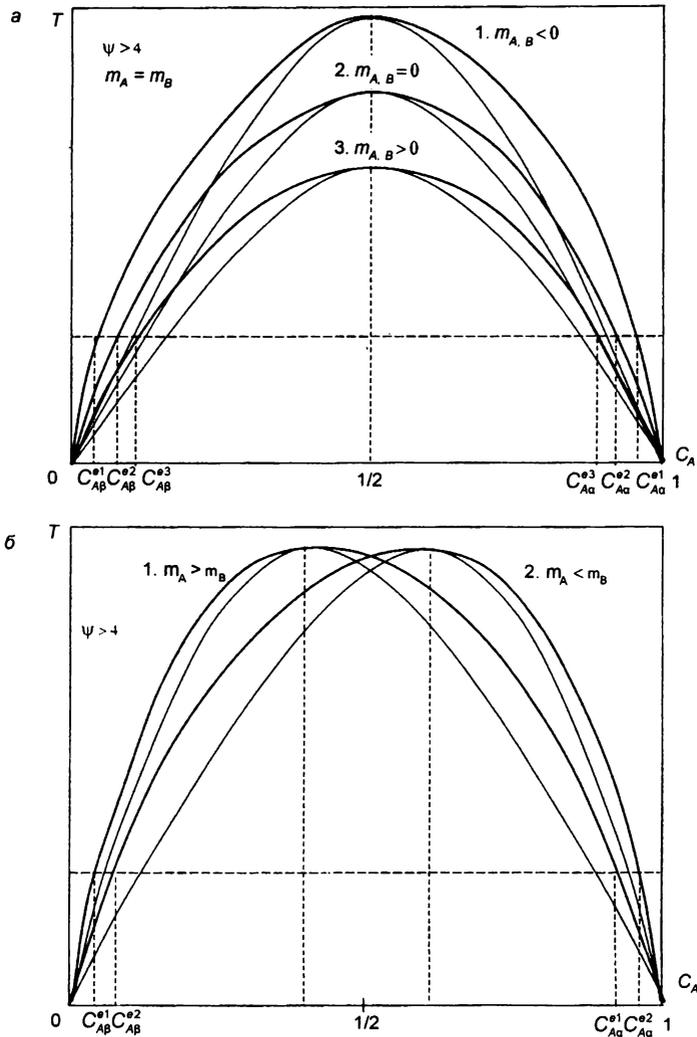


Рис. 6. Равновесные фазовые диаграммы твердого раствора близкого к регулярному при  $\Psi > 4$  и  $m_A = m_B$  (а);  $m_A \neq m_B$  (б)

Характерным условием реализации этих превращений в ходе пластической деформации является сильное всестороннее сжатие вещества  $S\rho \geq 0, 1G$  ( $\sigma$  – тензор напряжений,  $G$  – модуль объемного сжатия). При проведении холодной деформации в отсутствие всестороннего сжатия разрушение происходит путем образования и роста микротрещин, которое наступает при истинной деформации  $\varepsilon > 3$ . В структурно-кинетическом подходе к разрушению [27] утверждается, что микротрещины образуются в «критических» структурах, для которых скорость пластической деформации, вызванной внешними напряжениями  $\dot{\varepsilon}$ , больше скорости пластической аккомодации внутренних напряжений  $\dot{\varepsilon}_{acc}$ . Там же на основе анализа экспериментального материала показано, что действие несовместностей систем пластической деформации неизбежно приводит к превращению докритической структуры ( $\dot{\varepsilon}_{acc} > \dot{\varepsilon}$ ) в критическую ( $\dot{\varepsilon}_{acc} < \dot{\varepsilon}$ ).

При наложении всестороннего сжатия ( $S\rho \geq 0, 1G$ ) холодная пластическая деформация не приводит к разрушению вплоть до  $\varepsilon \approx 10$ , так как сжатие предотвращает рост микротрещин. При пониженных температурах это состояние оказывается сильно неравновесным, что в процессе деформации должно привести к интенсивной генерации вакансий. Если принять такую гипотезу и учесть, что скорость пластической аккомодации растет с увеличением локальной концентрации вакансий, то следует вывод о возможности образования отрицательной обратной связи, приводящей к стабилизации критической структуры при условии  $\dot{\varepsilon}_{acc} \approx \dot{\varepsilon}$ . Такое качественное рассмотрение объясняет как отсутствие разрушения при  $\varepsilon > 3$ , так и экспериментально зафиксированное наличие в этой области параметров аномальных диффузионно-контролируемых превращений.

Обратим внимание на принципиальное отличие рассмотренных процессов от классической диффузионной ползучести. В работе [28] И. М. Лифшицем было отмечено, что характерной особенностью пластической деформации при высоких температурах является беспороговый механизм генерации вакансий. При этом она описывается в модели Нобарро – Херринга [29; 30], в которой энергия образования вакансий  $Q_1$  постоянна на всей поверхности зерен. Последнее условие отвечает большой скорости релаксации по границам зерен, что естественно при высокой темпе-

ратуре. В итоге в модели Нобарро – Херринга перепад концентрации вакансий пропорционален внешним напряжениям и в силу условия  $\sigma V_0 \ll Q_1 \ll kT$  не превышает нескольких процентов от равновесного значения ( $V_0$  – атомный объем). При пониженной температуре релаксация границ зерен затруднена и условие  $Q_1 = \text{const}$  не выполняется, особенно в условиях зарождения микротрещин. Энергия образования вакансии в этом случае может меняться от нуля до значения, соответствующего выходу атома из объема на свободную поверхность. В результате перепад концентрации вакансий может на порядки превосходить их равновесное значение, причем генерация вакансий происходит за счет преодоления внутренними напряжениями пороговых значений, что обеспечивает условия протекания описанного в данной работе механизма диффузионных превращений.

**Выводы.** 1. Проведено обобщение теории Кана – Хилларда на случай действия потоков вакансий в нанокристаллическом бинарном сплаве. В основу развиваемого подхода положен метод неравновесного дырочного газа Гурова с учетом нелокальности взаимодействия атома с его окружением. В случае отсутствия источников неравновесных вакансий предлагаемый подход совпадает с классической теорией спинодального распада.

2. Объяснено расширение области растворимости сплавов с ограниченной растворимостью компонент. Полученные результаты могут быть использованы при интерпретации аномального растворения в системах типа Al-Fe и других при интенсивной холодной пластической деформации.

3. Показана возможность распада равновесного (метастабильного) двухфазного состояния под действием потока вакансий с образованием модулированных структур, характерных для классического спинодального распада (пример – Cu-Co).

4. Установлена связь вида равновесной  $T$ – $C$ -диаграммы твердого раствора с особенностями кинетики двухфазных сплавов<sup>1</sup>.

#### Библиографический список

1. Chan J. W., Hillard J. E. Nonlinear diffusion // Chem. Plus. 1959. V. 31.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (Р2002 УРАЛ, проект № 02–02–96420).

2. *Cook H. E.* Brownian motion in spinodal decomposition // *Acta Metall.* 1970. V. 18.
3. *Langer J. S.* Statistical methods in theory of spinodal decomposition // *Acta Metall.* 1973. V. 21.
4. *Martin G.* Non linear phenomena in solid state diffusion // *Diffusion in Materials, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences.* Eds. A. L. Laskar et al., 1990. V. 179.
5. *Захаров А. Ю., Терехов С. В.* Новая модель фазовых превращений в многокомпонентных системах // *Физика металлов и металловедение.* 1985. Т. 59, вып. 2.
6. *Захаров М. А.* Диффузионная кинетика и спинопальный распад квазиравновесных твердых растворов // *Физика твердого тела.* 2000. Т. 42, № 7.
7. *Belashenko K. D. and Vaks V. G.* The master equation approach to configurational kinetics of alloys via the vacancy exchange mechanism: general relations and features of microstructural evolution. // *J. Physics: Condensed Matter.* 1998. V. 10, № 9.
8. *Abromeit C., Martin G.* Dynamical phase changes induced by point defect fluxes under irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1999. V. 271,272.
9. Фазовые превращения при облучении / Под ред. Ф. В. Нолфи. Челябинск, 1989.
10. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., 2000.
11. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Под ред. Ю. Р. Колобова и Р. З. Валиева. Новосибирск, 2001.
12. Механическое легирование сплавов системы титан-никель и титан-медь под высоким давлением / *А. В. Добромыслов, Р. В. Чурбаев, В. А. Елькин и др.* // Структура и свойства нанокристаллических материалов: Сб. науч. тр. Екатеринбург, 1999.
13. Characterization of nanoscaled heterogeneities in mechanically alloyed and compacted Cu-Fe / *U. Czubayko, N. Wanderka, V. Naundorf et al.* // *Mater. Sci. Forum.* 2000. V. 343-346.
14. *Ермаков А. Е., Гапонцев В. Л., Кондратьев В. В., Горностырев Ю. Н.* Явление деформационно-стимулированной фазовой неустойчивости на-

нокристаллических сплавов // Физика металлов и металловедение 1999. Т.88, вып. 3.

15. *Dobretsov V., Martin G. and Vaks V. G.* Kinetic features of phase separation under alloy ordering. Preprint IAE~5958/1. 1996.

16. *Гуров К. П., Карташкин Б. А., Узасте Ю. Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М., 1981.

17. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К. П. Гурова. М., 1973.

18. *Гапонцев В. Л., Кондратьев В. В.* Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Докл. акад. наук. 2002. Т. 385, № 5.

19. *Назаров А. В., Гуров К. П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии // Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 38, № 3.

20. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М., 1978.

21. *Скрипов В. П., Скрипов А. В.* Спинодальный распад (фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128, № 2.

22. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974.

23. *Гегузин Я. Е.* Диффузионная зона. М., 1979.

24. *Гапонцев В. Л., Разумов И. К., Кондратьев В. В.* Деп. ВИНТИ 23.07.02, № 1380-B2002. 2002.

25. *Найфе А.* Введение в методы возмущений. М., 1984.

26. *Manning J. R.* Correlation Effects and Activation Energies for Diffusion in Alloys // Z. Naturforsch. 1971. V. 26 a.

27. *Рыбин В. В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М., 1986.

28. *Лифишиц И. М.* К теории диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел // Журн. экперим. и теорет. физики. 1963. Т. 44, № 4.

29. *Nobarro F. R.* Diffusional creep of crystalline metals // Rep. Conf. Strength Solids Phys. Soc. London, 1948. V. 75.

30. *Herring C.* Diffusional gliding of crystalline matter // Appl. Phys. 1950. V. 21.