

PACS numbers: 05.70.Ln, 66.30.Ny, 81.30.Bx, 81.30.Mh, 82.60.Lf, 82.60.Nh

ВЗАИМНАЯ ДИФФУЗИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ДВУХФАЗНЫМИ ОБЛАСТЯМИ: ПОДХОДЫ И МОДЕЛИ

Ю. А. Ляшенко

*Черкасский государственный университет,
кафедра теоретической физики,
бульв. Шевченко, 81,
18017 Черкассы, Украина*

Проанализированы особенности взаимной диффузии в тройных металлических системах. Сложность теоретического и экспериментального исследования взаимной диффузии в многокомпонентных системах связана с возможностью формирования двухфазных зон в результате диффузионного взаимодействия в сплавах, имеющих двухфазные области на изотермической диаграмме состояния. Моделирование взаимной диффузии в тройных системах с двухфазными областями делает возможным описать рост двухфазных зон, определить диффузионный путь и проанализировать его стабильность. При различных упрощающих приближениях рассмотрены термодинамические и кинетические подходы, позволяющие решить новые проблемы, связанные с добавкой одного или более компонентов в бинарную систему. Среди таких проблем наиболее интересными есть: 1) создание самосогласованной модели построения диаграммы состояния и диффузионного взаимодействия с возможностью образования двухфазной зоны; 2) выбор диффузионного пути в концентрационном треугольнике; 3) определение критерия формирования двухфазной зоны; 4) исследование морфологии двухфазной зоны в зависимости от начального состава и диффузионных параметров.

Проаналізовані особливості взаємної дифузії в потрійних металевих системах. Складність теоретичного і експериментального дослідження взаємної дифузії в багатокомпонентних сплавах пов'язана з можливістю формування двофазних зон внаслідок дифузійної взаємодії в системах, що мають двофазні області на ізотермічній діаграмі стану. Моделювання взаємної дифузії в потрійних системах з двофазними областями робить можливим описати ріст двофазних зон, визначити дифузійний шлях і проаналізувати його стійкість. При різних спрощуючих наближеннях розглянуті термодинамічні та кінетичні підходи, що дозволяють вирі-

шити нові проблеми, пов'язані з додавкою одного або більше компонентів в бінарну систему. Серед таких проблем найбільш цікавими є: 1) створення самоузгодженої моделі побудови діаграми стану та дифузійної взаємодії з можливістю утворення двофазної зони; 2) вибір дифузійного шляху в концентраційному трикутнику; 3) визначення критерію формування двофазної зони; 4) дослідження морфології двофазної зони в залежності від початкового складу та дифузійних параметрів.

Salient features of interdiffusion in the ternary metallic systems are analysed. Investigation of interdiffusion in ternary and other multicomponent alloys is difficult in both theoretical and experimental aspects because it can lead to the two-phase zone formation in the result of the diffusion interaction in the systems with two-phase fields on the isothermal phase diagram. A modelling of the interdiffusion in the ternary systems with two-phase regions makes possible to take into account the two-phase zone growth, to determine the diffusion path and to analyse their stability under the different approaches. Such a modelling requires a consideration of different thermodynamic and diffusion approaches. Addition of one or more components to the binary system makes all diffusion problems much more complicated and introduces new problems. Among them the most interesting seem to be: 1) creation of self-consistent model of the phase-diagrams' construction and diffusion interaction with possibility of the two-phase zone formation; 2) choice of the diffusion path within concentration triangle; 3) determination of the two-phase zone formation criteria; 4) investigation of the morphology being dependent on the initial condition and diffusion parameters.

Ключевые слова: взаимная диффузия, двухфазная область, двухфазная зона, тройные системы, диаграмма состояния.

(Получено 28 января 2002 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В случае тройных систем возможно теоретическое и экспериментальное исследование таких важных для производственного процесса вопросов как:

Влияние добавки третьего компонента на диффузионно-контролируемый рост фаз при высоких температурах. Примером может быть эффект подавления ненужных промежуточных фаз при получении сверхпроводников Nb_3Sn , когда в систему $Nb-Sn$ добавляют малые количества Cu [1].

Коррозионная устойчивость, термическая и механическая стабильность защитных покрытий, что важно при получении superalloy покрытий, при исследовании процессов окисления, азотирования и т. п.

Получение новых типов материалов градиентного типа, когда,

например, металлическая матрица и рабочая часть инструмента, состоящая из высокопрочных интерметаллидов, градиентно по составу переходят одна в другую через двухфазную зону. При этом в самой двухфазной зоне существует градиент концентрации и изменение объемной доли фаз, но отсутствует градиент химического потенциала, что обеспечивает термическую стабильность таких материалов. Отсутствие прямого сопряжения металлической основы и интерметаллидов обеспечивает высокую механическую устойчивость такого типа контактных слоев.

Одним из эффективных способов влияния на кинетику и результат твердофазных реакций при диффузии в металлах является добавление третьего компонента, в результате чего может быть подавлен рост одних фаз и ускорен рост других. Влияние третьего компонента может быть связано или с его ограниченной растворимостью в промежуточных фазах, или с изменением коэффициента диффузии основного компонента из-за сегрегации примеси на границах зерен, или с изменением баланса потоков на межфазных границах. При этом условия баланса потоков на движущейся межфазной границе могут приводить к искривлению фронта диффузионного превращения. Межфазная граница может размываться и становится возможным образование двухфазных зон. Потеря устойчивости фронта диффузионного процесса возможна и на далеких стадиях, когда определяющим есть параболический закон роста.

2. ОСОБЕННОСТИ ОПИСАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Термодинамические особенности

Диаграммы состояния тройных систем обычно содержат ряд двухфазных областей в твердом состоянии (см., например, [2] и Рис. 1). Одним из принципиальных отличий диффузионного массопереноса в тройных и многокомпонентных системах от случая бинарных систем в условиях квазиравновесия является возможность образования двухфазных зон в процессе диффузии. Хотя образование двухфазных зон и сопряжено с термодинамической невыгодностью образования межфазных границ, однако, возможны ситуации, когда все альтернативные диффузионные режимы невозможны. Образование двухфазных зон может происходить в случае достаточно больших скоростей реакций на межфазных границах, т. е. в предположении квазиравновесности процесса взаимной диффузии. В этом случае применим аппарат линейной термодинамики необратимых процессов [3–5].

Условие квазиравновесности предполагает выполнение правила

фаз Гиббса, когда при T и $p = \text{const}$ число степеней свободы системы $f = \text{число компонентов} - \text{число фаз}$. Применяя это правило к бинарным системам, находим, что двухфазная зона расти не может, ее развитие возможно, начиная с трехкомпонентных систем. Условие локальной квазиравновесности предполагает, что выравнивание химпотенциалов всех трех компонентов в данном «физически малом объеме» (как между зернами разных фаз, так и внутри зерен) происходит быстрее, чем изменение этих химпотенциалов за счет дивергенции макропотоков (при этом «физически малый объем» включает хотя бы несколько зерен обеих фаз). В этом случае в двухфазной системе существует третья и единственная степень свободы, связанная с химическими потенциалами компонентов, градиенты которых и являются движущей силой взаимной диффузии.

2.2. Диффузионные особенности

В отличие от бинарных систем в тройных и многокомпонентных системах возникает проблема прохождения диффузионного пути. Дело в том, что [3, 5] диффузионный путь, соединяющий исходные составы в однофазных областях на концентрационном треугольнике, представляет собой извилистую линию, по которой происходит изменение состава. Извилистость диффузионного пути связана с числом степеней свободы. При постоянных T и p остается лишь одна степень свободы, например, одна из концен-

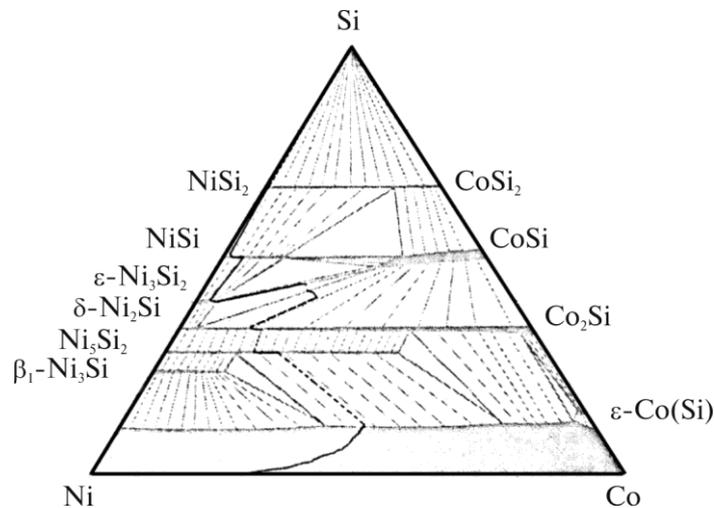


Рис. 1. Изотермическая диаграмма состояния системы Co–Ni–Si при 800°C с соответствующим диффузионным путем (черная линия) [2].

траций $c_1 = c_1(t, x)$. В то же время, из соотношения $c_1 + c_2 + c_3 = 1$ видно, что две другие концентрации можно варьировать, что и означает возможность искривления диффузионного пути.

Одной из особенностей прохождения диффузионного пути [6–10] есть то, что концентрация одного из компонентов в слое диффузионной зоны может превышать соответствующие концентрации в исходной паре (восходящая диффузия). Киркалди [3] привел общие соображения по поводу такого перераспределения компонентов, основываясь на положениях линейной неравновесной термодинамики Онзагера. Он утверждает, что диффузионный путь должен проходить таким образом, чтобы выполнялся *minimax* принцип локального производства энтропии.

Отметим, что образование двухфазных зон невыгодно из-за необходимости образования межфазных границ, что приводит к возрастанию диссипации энергии. По-видимому, с этим заключением связано предвзятое отношение к двухфазным зонам в металлических системах, и эта область мало исследована. Кроме того, двухфазная зона представляет собой достаточно сложный объект исследования в экспериментальном плане, что связано с проблемами локальности рентгеноспектрального анализа.

Но в некоторых случаях, если, например, структура исходных образцов уже достаточно дефектна, как-то: мелкозернистая структура или большое количество радиационных дефектов, вероятность образования двухфазной зоны в тройной системе возрастает. Если, к тому же, диффузионные параметры исходных сплавов таковы, что никакие другие режимы диффузии невозможны (движение межфазной границы со скачком концентрации на ней или рост промежуточных фаз), то система должна релаксировать к равновесию не иначе, чем с образованием двухфазной зоны.

Диффузионные процессы в тройных металлических системах с двухфазными областями и вопросы, связанные с образованием двухфазных зон, рассмотрены в работах [6–15]. Экспериментальное исследование диффузионных характеристик в зернах двухфазных зон неизвестно, однако, сам факт образования двухфазных зон в результате диффузии не вызывает сомнения, например, в системах V–Nb–Cr [14], Fe–Ni–Al [15, 16].

Наиболее полно закономерности диффузионного образования двухфазных зон рассматривались в случае внутреннего окисления (азотирования и т. д.) бинарных металлических систем [9, 17–29]. В работе [9] проанализированы возможные варианты прохождения диффузионного пути, как линии на концентрационном треугольнике, соединяющей граничные составы фаз. В результате анализа решений, полученных из уравнений баланса потоков на межфазных границах, авторами сделаны следующие

выводы:

Особенностью тройной системы является то, что количество фаз в диффузионной зоне зависит не только от начальных условий, но и от соотношений между коэффициентами диффузии в фазах.

Возможен рост внутренних фаз с концентрациями, превышающими концентрацию данного элемента в фазе, расположенной ближе к поверхности.

Исследование морфологии зоны внутреннего окисления и устойчивости фронта превращения проведено в работе [29].

Твердо-жидкофазные реакции с образованием двухфазных зон проанализированы в работах [30, 3, 31].

2.3. Типы морфологии диффузионной зоны в трехкомпонентных системах

Проанализируем возможные типы морфологии двухфазных зон (2ФЗ) на примере модельных систем. Самым простым вариантом диффузионного взаимодействия трехкомпонентных сплавов с двухфазными областями (2ФЗ) (см. Рис. 2а) есть режим I с движением устойчивой относительно искажений (планарной) межфазной границы (МГ). В этом случае диффузионный путь подходит к МГ в точках S и H . На концентрационном треугольнике эти точки принадлежат концам одной коноды, соединяющей находящиеся в равновесии точки границ двухфазной области (в которых выполняется условие равенства химических потенциалов всех компонентов в обеих фазах). В реальном пространстве в системе координат, связанной с осью x , перпендикулярной плоскости раздела фаз, двухфазная зона не образуется (см. совмещенные в пространстве точки S и H для режима I на Рис. 2а) и осуществляется движение планарной границы раздела. При этом на границе раздела фаз выполняются условия баланса потоков, что позволяет однозначно определить направление и скорость движения МГ при известных диффузионных параметрах в обеих фазах, начальных и граничных условиях.

Двухфазная зона образуется, если в каком то слое $V_{\alpha\beta}$ (см. иллюстрацию к режиму III на Рис. 2а) находятся в равновесии частицы обеих фаз. При этом вводится в рассмотрение понятие объемных долей фаз, являющихся основными параметрами при описании режимов с образованием двухфазных зон. Но для детального описания необходимо знание не только объемных долей фаз, а, также, и морфологии контактной зоны, что есть нерешенной задачей. Критерия выбора морфологии двухфазной зоны в общем случае не существует.

Приведем возможные варианты морфологии 2ФЗ. Самым про-

стым вариантом с образованием 2ФЗ при условии выполнения уравнений баланса на МГ может быть неустойчивость фронта взаимодействия относительно малых возмущений фронта и, как результат, его искривление (см. режим II на Рис. 2а). Подобные неустойчивости возможно описать, используя идеи, изложенные Маллинзом и Секеркой [32, 33], развитые относительно трехкомпонентных систем в работах Киркалди (глава 11 в [3]).

Примером второго типа морфологии 2ФЗ может быть образование зоны выделенного осадка (образование преципитатов) (см. режим III на Рис. 2а). При этом между исходными сплавами составов Y и Z диффузионный путь проходит через 2ФО один раз со скачком вдоль коноды (точки R и L), чему соответствует планарная МГ, а затем, после прохождения через β -фазу (точки L и Q), снова вторгаясь в 2ФО с пересечением конод (точки Q и P), что и соответствует образованию преципитатов. Такая морфология экспериментально получена и описана в работах Киркалди [3, 6]. Модель роста и взаимодействия преципитатов в приближении среднего фазового поля [34], основанного на уравнениях Кана и Хиллиарда, и в предположении замороженной диффузии

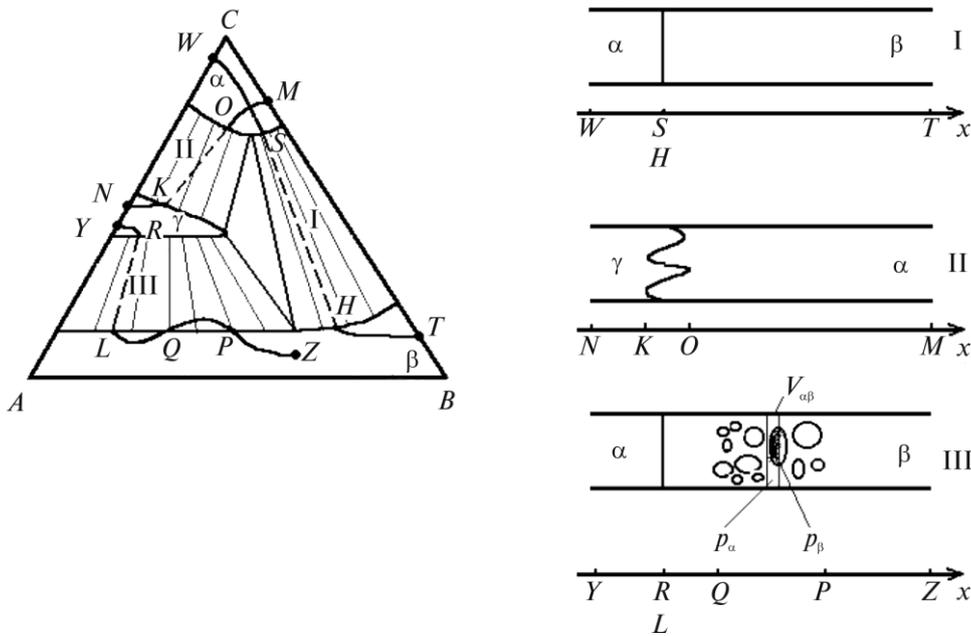


Рис. 2а. Характерные типы морфологии диффузионной зоны: I — режим с движением межфазной границы без пересечения конод в 2ФО; II — режим образования 2ФЗ с потерей устойчивости межфазной границы; III — режим с образованием зоны осадка PQ (преципитатов) и движением межфазной границы.

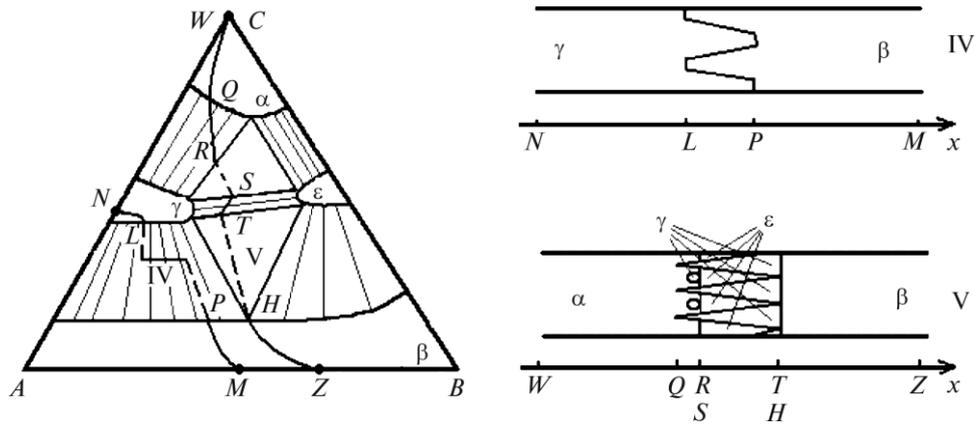


Рис. 26. Характерные типы морфологии диффузионной зоны: IV — режим с параллельным соединением фаз в 2ФЗ; V — сложный режим с параллельным соединением фаз ST и зоной преципитации QR .

в преципитатах описана в [35].

Третий тип морфологии [11] соответствует режиму IV на Рис. 26 взаимодействия между исходными составами, соответствующими, например, точкам N и M . При этом 2ФЗ растет между точками L и P , объемные доли фаз изменяются скачкообразно при переходе через границу 2ФО.

Следующий тип морфологии связан с режимом V на Рис. 26. При этом могут расти последовательные слои промежуточных

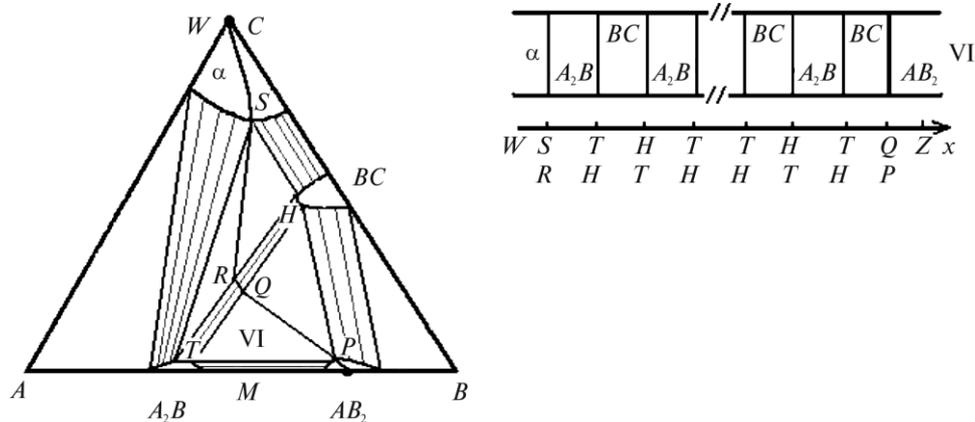


Рис. 2с. Характерные типы морфологии диффузионной зоны: VI — режим с последовательным периодическим образованием фаз в 2ФЗ, когда диффузионный путь имеет множество разрывов на отрезке RQ между точками T и H на диаграмме состояния.

фаз и двухфазных зон различной морфологии. Систематические экспериментальные исследования подобных систем проведены для случая роста последовательных слоев в работах [37, 20], а с наличием и агрегационных частиц в диффузионной зоне в [20, 21]. На модельном представлении режима V на Рис. 2б между точками Q и R показана зона преципитации частиц γ -фазы в матрице α -фазы, а между точками S и T отображена 2ФЗ с непрерывным и плавным изменением объемных долей фаз. Описание 2ФЗ для режима V в общем случае связано с непреодолимыми трудностями в рамках феноменологических подходов, так как объемные доли фаз в общем случае большие и диффузионными процессами в одной из фаз пренебречь уже нельзя (более подробно, см. [47, 48]).

Наиболее загадочным и теоретически неописанным остается режим VI, изображенный на Рис. 2с экспериментально описанный впервые в [38] и подробно исследованный в разных системах [39–43]. Известно описание диффузионных процессов в каждом из слоев диффузионно-образованной периодической структуры со сшиванием граничных условий [44], но кинетические особенности образования новых слоев в 2ФЗ и детали формирования периодической структуры 2ФЗ (размеры слоев и последовательность фаз в растущей диффузионной зоне) еще не описаны детально. Следует отметить, что образование такого типа периодической структуры подобно эффекту Лизиганга [45], но не сводится к нему [42].

3. МОДЕЛИ ДИФФУЗИОННОГО ДВУХФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В связи с наличием двухфазных областей описание диффузионного взаимодействия в тройных и более компонентных системах усложняется по сравнению с бинарными системами, где диффузионный путь в условиях квазиравновесия проходит однозначно и двухфазные зоны в результирующей диффузионной зоне отсутствуют. Необходимость описания диффузионных процессов в двухфазных областях приводит к ряду сложностей, успешное преодоление которых возможно при введении тех или иных упрощающих предположений. Опишем особенности описания диффузии в тройных системах с двухфазными областями в различных моделях, анализируя предпринятые упрощения.

3.1. Модельные системы

Одна из первых детальная постановка задачи о диффузионных процессах в тройных системах, приводящих к образованию

двухфазных зон, приведена в работе [10]. Отмечается, что для описания состояния одного из слоев двухфазной зоны достаточно знать объемные доли фаз ρ_α и ρ_β (см., например, Рис. 2а), а также концентрации компонентов в каждой из фаз.

Объемные доли задаются простыми выражениями

$$\rho_\alpha = V_\alpha / V, \quad \rho_\beta = V_\beta / V, \quad \rho_\beta = 1 - \rho_\alpha, \quad (1)$$

где V_α, V_β — объемы фаз.

Экспериментально исследуемый слой характеризуется средне-взвешенными концентрациями

$$c_i = \rho_\alpha c_i^\alpha + \rho_\beta c_i^\beta. \quad (2)$$

Рост двухфазной зоны возможно описать, зная, как изменяются во времени и пространстве объемные доли фаз и концентрации компонентов в фазах.

В работе [10] построена феноменологическая теория, основным предположением которой является выбор в качестве независимой переменной, отвечающей оставшейся степени свободы, одной из средневзвешенных концентраций. Уравнение эволюции

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x} D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) \quad (3)$$

вместе с двумя уравнениями

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1, \quad (4)$$

$$c_2 = f(c_1) \quad (5)$$

полностью описывают процесс диффузии между двухфазными исходными составами.

Главная трудность при таком подходе в определении вида функции $f(c_1)$, что является дополнительной независимой задачей. Зависимость $c_2 = f(c_1)$ предлагается определять после экспериментального определения профилей усредненных по слоям концентраций.

Для решения уравнений необходимо задать начальные и граничные условия. Тут возникают трудности. Если в бинарном случае полубесконечных образцов граничные концентрации постоянны на межфазных границах, то в случае трехкомпонентных систем ситуация не совсем прозрачна. В [10] указано на то, что граничные концентрации изменяются по мере развития диффузионного пути. Для описания диффузии в двухфазной области

необходимо знать положение не только межфазных границ, но и положения конод. В таком случае возможен вывод замкнутой системы уравнений, позволяющей описать диффузионные процессы в двухфазной области. Кроме того, здесь же поставлена и нерешенная проблема выхода диффузионного пути в двухфазную область. Если в начале отжига диффузионная пара состоит из чистых фаз, то в какие точки на межфазной границе выйдет диффузионный путь, невозможно предсказать. Если это будут концы одной коноды, то никакая двухфазная зона развиваться не будет, а будет реализован режим с движением межфазной границы. Но для этого необходимо допускать возможность пересыщения на межфазной границе или какой-либо другой механизм, описывающий движение диффузионного пути вдоль межфазной границы.

Проблема прохода диффузионного пути через двухфазную область между однофазными сплавами обсуждалась в [11] в терминах действительного, виртуального и составного диффузионных путей. Действительный диффузионный путь не может полностью отражать строение образованной двухфазной зоны, поскольку он не пересекает двухфазной области, а просто проходит по фазовым границам между частицами фаз. В этом случае изображаются лишь концентрации на межфазных границах и не отображаются объемные доли фаз. Киркалди и Браун [6] при рассмотрении диффузионной пары в псевдобинарном приближении ввели понятие виртуального диффузионного пути. При этом предполагается, что межфазная граница остается плоской и движется по параболическому закону, хотя диффузионный путь может виртуально вторгаться в двухфазную область. При описании вторжения виртуального диффузионного пути в двухфазную область в уравнениях диффузии используются коэффициенты взаимной диффузии в чистых фазах. Естественно, экспериментально полученные и рассчитанные в псевдобинарном приближении виртуальные диффузионные пути могут сильно отличаться. Они совпадают, когда диффузионный путь в экспериментальной системе выходит на концы одной коноды, делая скачок через двухфазную область, то есть двухфазная зона не образуется. Если же в эксперименте двухфазная зона образуется или путем роста преципитатов, или за счет потери планарности межфазной границы, экспериментальный и нестабильный виртуальный диффузионный путь уже не совпадают. Это связано с тем, что условия псевдобинарности в реальной системе (т. е. возможности существования только плоской межфазной границы) нарушаются. Подобные виртуальным, составным диффузионным путям включают в себя информацию как о концентрациях на межфазных границах, так и о долях фаз, но, дополнительно, отображают реальную микроструктуру образо-

ванной двухфазной зоны. Такие пути введены Ропером и Вайтлом [11]. Чтобы разобраться в отличии виртуального и составного диффузионного пути рассмотрим модельную систему, представленную на Рис. 3.

Диффузия происходит между α - и β -сплавами с начальными составами, изображенными точками X и Y в концентрационном треугольнике. Если остановиться на предположении плоской межфазной границы (Киркалди и Браун) то морфология двухфазной зоны зависит от того, куда выходит диффузионный путь после вторжения в двухфазную область. Если такой выход будет снова в ту же однофазную область (отрезок пути PQ), то это означает лишь зону преципитации (изолированных выделений) и не нарушает условия планарности границы. Если диффузионный путь выходит в другую однофазную область (β -фазу), то это означает, что неплоская межфазная граница должна возникнуть (возможно, вместе с выделением), т. е. двухфазная зона должна появиться. Здесь пунктирная линия соответствует плоской межфазной границе, а отрезок пути RS ее искажению с образованием двухфазной зоны. Отрезком PS как раз и определяется нестабильный участок, определяющий виртуальность пути. Значит, в псевдобинарном приближении, когда градиента концентрации нет в равновесной двухфазной зоне, то есть существует скачок по коноде, границы остаются плоскими и двухфазная зона не образуется. При невыполнении этого условия появляется двухфазная зона, описываемая виртуальным диффузионным путем. Если же

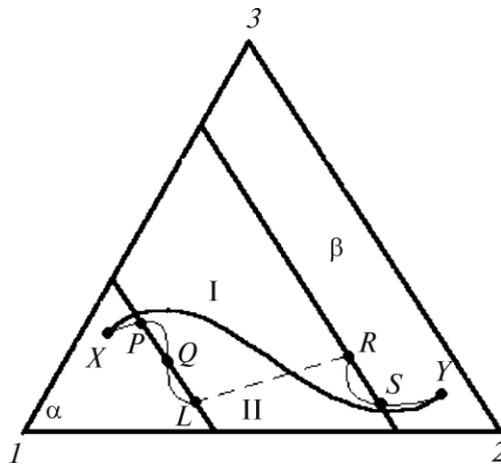


Рис. 3. Модельная диаграмма состояния: I — Виртуальный диффузионный путь между двумя однофазными сплавами X и Y , (псевдобинарное приближение); II — составной диффузионный путь: PQ — зона выделения, LR — скачок вдоль коноды; RS — неплоская межфазная граница.

начальная диффузионная пара с самого начала состоит из однофазного и двухфазного сплавов, то уже нет оснований предполагать, будет ли диффузионный путь виртуальным. Ведь ясно, что диффузионный путь должен пройти через двухфазную область, т. е., что градиент концентраций в ней существует. В дальнейшем, под термином диффузионный путь будем подразумевать составной диффузионный путь.

В работах [12, 13] исследуется проблема прохождения диффузионного пути в многокомпонентной диффузионной паре. Для модельной трехкомпонентной системы [12] получен зигзагоподобный диффузионный путь в двухфазной зоне (см. Рис. 4). Используемый матричный формализм [36] преобразования координат и кинетических коэффициентов в однофазных областях приводит к решениям со стандартными серпантиноподобными диффузионными путями. В случае же двухфазной зоны диффузионный путь проходит с пересечением конод вдоль векторов главных значений матрицы постоянных коэффициентов взаимной диффузии (отрезки XL и RY на Рис. 4) с разрывом вдоль одной из конод (отрезок LR на Рис. 4).

В результате расчетов [13] определены эффективные коэффициенты диффузии в двухфазной области. Установлено, что диффузионные коэффициенты постоянны вдоль коноды в случае диаграммы состояния с параллельными конодами. Здесь же приводятся экспериментально полученные зигзагоподобные диффузионные пути в двухфазной области системы Al–Cr–Ni.

Наиболее полное развитие теоретического подхода [12, 13] при

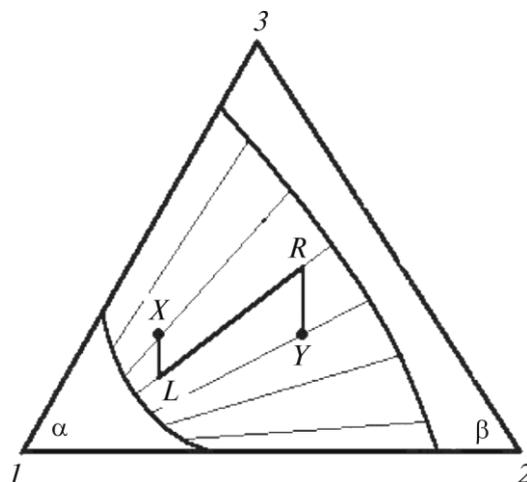


Рис. 4. Зигзагоподобный диффузионный путь в двухфазной области: X и Y — начальные составы; LR — скачок по коноде.

исследовании диффузионного взаимодействия между α -фазой твердого раствора и α - β двухфазным сплавом с построением микроструктурных карт зависимости конечного состояния морфологии контактной зоны от начальных условий диффузионного отжига приведено в [46]. Модель построена на следующих предположениях:

- используется модельная диаграмма состояния с фазовыми границами в виде отрезков и ортогональными к ним конодами;
- в однофазной области диффузия описывается стандартным для трехкомпонентных систем образом, с использованием уравнений Фика и матрицы постоянных коэффициентов взаимной диффузии;
- в двухфазной области рассматриваются усредненные концентрации и в уравнении Фика учитываются матрица коэффициентов диффузии в α -фазе и градиенты концентрации в α -фазе (в β -фазе диффузия заморожена). Затем, уравнения диффузии в двухфазной области переписываются через градиенты усредненных концентраций и матрицу эффективных коэффициентов диффузии с использованием особенностей строения диаграммы состояния;
- полученные упрощенные системы уравнений решаются аналитически и записываются уравнения баланса потоков на движущейся границе диффузионного превращения с использованием подстановки Больцмана;
- полученная система уравнений позволяет рассчитывать диффузионный путь, определять направление и величину скорости движения фронта превращения в зависимости от начальных составов диффузионных пар и значений матрицы коэффициентов взаимной диффузии;
- строятся микроструктурные карты, разделяющие на диаграмме состояния области начальных составов, приводящих к различным конечным состояниям (результатирующий однофазный сплав или двухфазная зона).

Еще одним развитием подходов [12, 13, 46] есть описание [35] диффузионного взаимодействия двух двухфазных сплавов с разными объемными долями фаз на основе модели фазового поля, основанной на использовании обобщенных уравнений Кана–Хиллиарда [34]. В модели используются отличающиеся по значению подвижности компонентов в разных фазах и вводится в рассмотрение поверхностная энергия между частицами фаз, связанная с градиентными членами в уравнении Кана–Хиллиарда, что позволяет анализировать эффект Киркендалла в контактной зоне. В результате компьютерного моделирования в двумерном пространстве получены различные типы микроструктуры диффузионной зоны. Также рассмотрено влияние эффекта Киркендалла

на поведение зигзагоподобного диффузионного пути, получен вариант результирующей диффузионной зоны между двухфазными сплавами без частиц второй фазы. Исследователи пришли к выводу, что изменение угла поворота вектора главных значений матрицы эффективных коэффициентов диффузии и учет концентрационной зависимости коэффициентов массопереноса приводят к отклонениям усредненных концентраций в двухфазной зоне от направлений вектора главных значений, получающиеся в ранее разработанных моделях [12, 13, 46].

3.2. Феноменологический подход к описанию двухфазных зон

В работах [47, 48] предложена феноменологическая схема описания взаимной диффузии в двухфазной зоне при условии квазиравновесности процесса с учетом диффузионных потоков в обеих фазах двухфазной зоны. Анализ проведен для модельной псевдобинарной системы (см. Рис. 5), что не ограничивает общности развиваемого феноменологического подхода.

Локальное равновесие фаз α и β определяется тремя равенствами

$$\mu_i^\alpha(c_1^\alpha, c_2^\alpha) = \mu_i^\beta(c_1^\beta, c_2^\beta), \quad i = 1, 2, 3 \quad (6)$$

где $c_1^\alpha, c_2^\alpha, c_1^\beta, c_2^\beta$ граничные концентрации фаз

$$(c_3^{\alpha,\beta} = 1 - c_1^{\alpha,\beta} - c_2^{\alpha,\beta}). \quad (7)$$

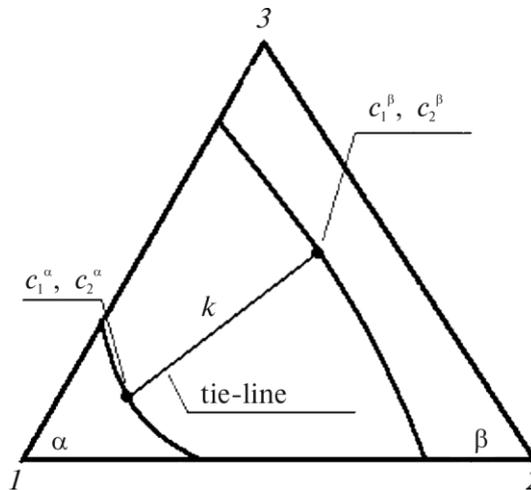


Рис. 5. Диаграмма состояния псевдобинарной тройной системы.

Условия (6), наложенные на эти четыре величины, оставляют независимой только одну из них. Точнее говоря, все четыре граничные концентрации определяются одним параметром k : $c_1^\alpha(k)$, $c_2^\alpha(k)$, $c_1^\beta(k)$, $c_2^\beta(k)$.

Назовем k «номером (параметром) коноды», имея в виду, что k изменяется непрерывным образом от коноды к коноде. Само понятие коноды характеризуется тем, что:

1. конода соединяет на диаграмме состояния точки фаз с равными химпотенциалами;
2. состояния областей, лежащих на одной коноде, т. е. имеющих равные химпотенциалы, отличаются только долями фаз α и β ;
3. если диффузионный путь с обеих сторон выходит на одну коноду, то двухфазная зона не образуется (происходит движение межфазных границ со скачком концентраций компонентов).

В качестве «параметра коноды» можно выбрать любую из граничных концентраций на концах коноды. При выполнении условий локальной квазиравновесности химпотенциалы компонентов (равные в обеих фазах со средними концентрациями \bar{c}_i) определяются только одним параметром коноды k , которая проходит через соответствующую точку концентрационного треугольника

$$\bar{c}_i = c_i^\alpha p_\alpha + c_i^\beta p_\beta, \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

где p_α, p_β — объемные доли фаз, $p_\alpha + p_\beta = 1$.

Химпотенциалы всех объемов, концентрации которых лежат на одной коноде, одинаковы. Состояния этих объемов отличаются только долями фаз $p_\alpha(x)$, но не $\mu(x)$. Поэтому все объемы с концентрациями на одной коноде находятся между собой в равновесии, и взаимная диффузия между ними отсутствует. Таким образом, при образовании двухфазной зоны диффузионный путь в концентрационном треугольнике ни в одной точке не касается конод, а взаимная диффузия связана с пересечением конод, то есть с изменением k .

Согласно общим феноменологическим уравнениям неравновесной термодинамики, в лабораторной системе отсчета (в которой $J_1 + J_2 + J_3 = 0$) независимые потоки компонентов 1 и 2 (компонент 3 выбран в качестве растворителя) задаются выражениями:

$$J_m = - \sum_{n=1}^2 \tilde{L}_{mn} \frac{\partial(\mu_n - \mu_3)}{\partial x}, \quad m = 1, 2 \quad (9)$$

(где \tilde{L}_{mn} — коэффициенты Онзагера).

Учитывая, что в нашем случае все μ_i зависят, в конечном счете, только от одного параметра k , получаем аналоги первого закона Фика:

$$J_i = -M_i \frac{\partial k}{\partial x}, \quad i = 1, 2. \quad (10)$$

где

$$M_i = L_{ii} \frac{d(\mu_i - \mu_3)}{dk} + L_{ij} \frac{d(\mu_j - \mu_3)}{dk}, \quad i, j = 1, 2; \quad i \neq j. \quad (11)$$

Применим условия непрерывности, записанные в гидродинамическом масштабе:

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_i^\alpha \rho_\alpha + c_i^\beta \rho_\beta) = -\frac{\partial J_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(M_i \frac{\partial k}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2. \quad (12)$$

Учитывая условие квазиравновесности, получим систему двух уравнений для двух функций $k(t, x)$ и $p_\alpha(t, x)$:

$$\left(\rho_\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial x} + \rho_\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial x} \right) \frac{\partial k}{\partial t} + (c_i^\alpha - c_i^\beta) \frac{\partial p_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{M}_i(k, p_\alpha) \frac{\partial k}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2. \quad (13)$$

Для определения эффективных коэффициентов массопереноса в двухфазной зоне M_i в рамках феноменологического подхода существуют два пути. Первый из них состоит в нахождении связи с диффузионными параметрами чистых фаз. На границах двухфазной области с однофазной такая связь задается уравнениями:

$$\begin{aligned} M_i^{\alpha,\beta}(k, p_\alpha = 1) &= D_i^{\alpha,\beta}(c_1^{\alpha,\beta}(k), c_2^{\alpha,\beta}(k)) \frac{dc_i^{\alpha,\beta}}{dk} + \\ &+ D_j^{\alpha,\beta}(c_1^{\alpha,\beta}(k), c_2^{\alpha,\beta}(k)) \frac{dc_j^{\alpha,\beta}}{dk}, \quad i, j = 1; \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (14)$$

Общего выражения для коэффициентов взаимной диффузии внутри двухфазной области пока не получено и для описания эффективных параметров переноса в локально неоднородной системе используются различные подходы. Но во многих случаях, если диффузионные проницаемости фаз α и β различаются не слишком сильно, неплохим приближением считается «модель параллельного соединения фаз», при которой

$$M_i(k, p_\alpha) = \rho_\alpha M_i^\alpha(k) + \rho_\beta M_i^\beta(k) \quad (15)$$

где $M_i^{\alpha,\beta}(k)$ задаются граничными условиями сопряжения с чистыми фазами, то есть соотношениями (14).

Второй путь состоит в нахождении связи с коэффициентами

самодиффузии D_i^* в двухфазном сплаве [48]. Предполагая, что эффект Киркендалла в гидродинамическом масштабе отсутствует, окончательно получаем:

$$M_i = \frac{(c_1^\alpha \rho_\alpha + c_1^\beta \rho_\beta)}{kT} \left(\frac{d\mu_i}{dk} - \frac{\sum_{n=1}^3 (c_n^\alpha \rho_\alpha + c_n^\beta \rho_\beta) D_n^* \frac{d\mu_n}{dk}}{\sum_{n=1}^3 (c_n^\alpha \rho_\alpha + c_n^\beta \rho_\beta) D_n^*} \right) D_i^*. \quad (16)$$

В общем случае задачу (13) необходимо решать численными методами, но предсказать некоторые особенности решений уравнений можно из общих термодинамических соображений.

3.3. К критерию выбора режима диффузионного взаимодействия

В работах [50, 51] анализируется критерий образования двухфазной зоны при взаимной диффузии в тройных металлических системах при постоянной температуре и давлении. В случае трехкомпонентной диффузионной пары, при соблюдении условия квазиравновесности, возможны три принципиально отличные ситуации: во-первых, движение межфазной границы в системах с ограниченной растворимостью, во-вторых, рост одной или нескольких промежуточных фаз и, в-третьих, образование в результате диффузии двухфазной зоны. Считается, что двухфазная зона при квазиравновесной диффузии образуется лишь в том случае, если режим диффузии без ее образования невозможен, то есть соответствующая система уравнений не имеет физически приемлемых решений. Анализ основан на феноменологической теории диффузионных процессов в двухфазной области. В качестве одной из альтернатив рассматривается режим диффузии с движением межфазных границ в системах с ограниченной растворимостью. Здесь предполагается, что движение межфазной границы без образования двухфазной зоны и связанной с ней поверхностной энергии межфазных границ будет реализовываться пока это возможно. При этом возможность реализации данного режима связана или с ограниченной растворимостью компонентов в фазах, или с изменением коэффициентов диффузии, или с изменением баланса потоков на межфазных границах.

Первая возможность рассмотрена на примере квазибинарной системы $A-(B_{1-x}C_x)$ с ограниченной растворимостью, но без промежуточных фаз. Аналитическими и численными методами найдены решения, соответствующие случаю прохождения диффузионного пути по коноде (на межфазной границе концентрации изменяются скачком между крайними точками коноды). При

этом рассмотрена взаимная диффузия в паре «*A*–твёрдый раствор (*BC*)» в предположении параболического закона движения межфазной границы. Основываясь на уравнениях диффузии в α - и β -фазах и на двух уравнениях баланса потоков для компонентов *A* и *B*

$$(c_i^\alpha - c_i^\beta) \frac{dy}{dt} = J_i^\alpha - J_i^\beta, \quad i = A, B, \quad (17)$$

найлены области значений параметров, при которых решения системы дифференциальных уравнений не имеют физического смысла (приводят к отрицательным концентрациям) и, следовательно, диффузия без образования двухфазной зоны невозможна.

В результате проведенного анализа сделан вывод, что при слишком медленной взаимной диффузии в растворе (*BC*) по сравнению с диффузией в α -фазе диффузионный путь в двухфазной зоне не может проходить по коноде и должна возникнуть двухфазная зона.

Вторая альтернатива связана с возможностью роста промежуточной фазы в квазибинарной системе, что также может быть более выгодно, чем образование двухфазной зоны. При этом проанализирована возможность роста промежуточной γ -фазы в отсутствие растворимости *B* и *C* в *A*, а также *A* в сплаве *BC* (см. Рис. 6).

В ходе численного решения соответствующей системы нелинейных уравнений методом Ньютона и методом минимизации определялась константа скорости роста промежуточной фазы. При этом константа роста уменьшается вместе с уменьшением

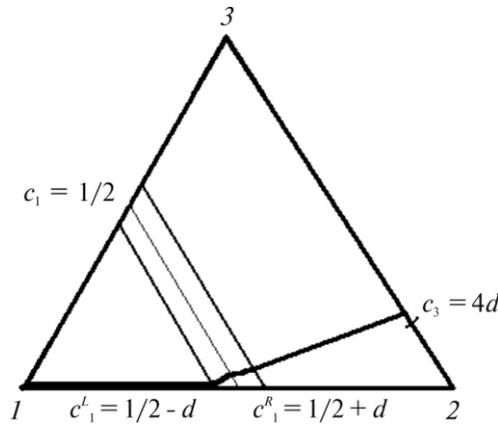


Рис. 6. Модельная система с протяженной промежуточной фазой (*1*, *2* и *3* соответствуют компонентам *A*, *B* и *C*), *d* — концентрационная ширина интерметаллида.

начальной концентрации $c_3^\beta(\infty)$, а при $c_3^\beta(\infty) < 1 - 4d$ становится отрицательной.

Указанные расчеты приводят к выводу о том, что наличие медленно диффундирующего компонента в γ -фазе может замедлить и даже воспрепятствовать росту сплошного слоя этого интерметаллида.

При этом граничный состав сплава BC во время диффузии сдвигается по стороне BC . В самом деле, если для образования интерметаллида необходимы разные количества компонентов B и C , то и исходный сплав BC будет истощаться этими компонентами в разной степени. Это, в частности, приводит к нарушению гомогенности исходного сплава пары BC , которое, в свою очередь, приводит к потокам в этой части диффузионной пары, что и будет влиять на кинетику движения межфазной границы.

При наличии нескольких промежуточных фаз на диаграмме состояния указанный эффект может влиять на их конкуренцию. Невозможность реализации указанных двух режимов может привести к тому, что в процессе диффузии в трехкомпонентной системе будет образовываться двухфазная зона, граничные концентрации будут лежать на разных конодах и диффузионный путь не сможет проходить, не пересекая конод [47–54].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Одномерная модель взаимной диффузии между двухфазными сплавами [49]

Определим численными методами диффузионный путь и профили $c_1(t, x)$, $c_2(t, x)$, $p(t, x)$, $k(t, x)$ при известной диаграмме состояния и зависимостях $M_i(k, p_\alpha)$. Начальная диффузионная пара состоит из двухфазных сплавов $L(c_1^L, c_2^L)$, $R(c_1^R, c_2^R)$. В данной упрощенной модели считаем, что диффузия компонентов B и C , как в α -, так и в β -фазе, происходит независимо, коэффициенты $D_j^{\alpha, \beta}$ задаются. Для описания зависимостей $M_i(k, p_\alpha)$ воспользуемся приближением (14) и (15).

Для выяснения качественных особенностей решений форма границ двухфазной области в концентрационном треугольнике и положение конод не имеют принципиального значения. Поэтому границы фаз α и β в концентрационном треугольнике задаем прямыми, параллельными стороне 1–2 (см. Рис. 7):

$$c_1^\alpha + c_2^\alpha = e_\alpha; \quad c_1^\beta + c_2^\beta = 1 - e_\beta > e_\alpha. \quad (18)$$

Считаем, что все коноды своими продолжениями сходятся в вершине 3 концентрационного треугольника, так что для точек

на фазовых границах, находящихся в равновесии между собой (лежащих на одной коноде), выполняются равенства:

$$c_1^\alpha / e_\alpha = c_1^\beta / (1 - e_\beta); \quad c_2^\alpha / e_\alpha = c_2^\beta / (1 - e_\beta). \quad (19)$$

В качестве параметра коноды k выберем c_1^β , так что

$$\begin{aligned} c_1^\alpha(k) &= k e_\alpha / (1 - e_\beta); & c_1^\beta(k) &= k; \\ c_2^\alpha(k) &= e_\alpha / (1 - k / (1 - e_\beta)); & c_2^\beta(k) &= 1 - e_\beta - k. \end{aligned} \quad (20)$$

Для расчета диффузионного пути $f(c_1, c_2) = 0$, профилей $c_1(x)$, $c_2(x)$ применим конечно-разностный метод. Конечно-разностная схема имеет вид:

$$\begin{aligned} c_i(j) &= c_i(j) + \frac{\Delta t}{h^2} (M_i(j+1)(k(j+1) - k(j)) - \\ &\quad - M_i(j-1)(k(j) - k(j-1))), \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (21)$$

Для проверки полученных решений применялся также полудискретный метод численного решения системы двух дифференциальных уравнений в частных производных, заключающийся в том, что по переменной x строится конечно-разностная схема, а переменную t рассматриваем как непрерывную. При этом получаем систему $2N$ обыкновенных дифференциальных уравнений, которая решается, например, по методу Рунге–Кутты–Фельберга с автоматическим выбором шага по t :

$$\begin{aligned} \frac{dc_i(j)}{dt} &= \frac{1}{h^2} (\tilde{M}_i(j+1)(k(j+1) - k(j)) - \\ &\quad - \tilde{M}_i(j-1)(k(j) - k(j-1))), \quad i = 1, 2; \quad j = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (22)$$

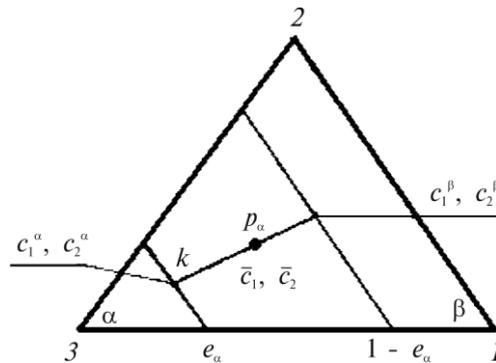


Рис. 7. Диаграмма состояния модельной системы.

В данном случае N означает число точек разбиения по x . Данный метод гарантирует минимальное накопление ошибок при решении уравнений со временем (такие ошибки неизбежны при построении конечных разностей по t). При этом начальные условия задаются разрывной функцией. В этих условиях сеточные аппроксимации, не учитывающие особый характер изменения решения, могут давать большие погрешности. Поэтому, вместо точки разрыва вводится узкая переходная зона, составляющая несколько шагов сетки. Эта погранслоиная поправка ищется из стационарного аналога системы (12)

$$\begin{cases} \nabla(M_1 \nabla k) = 0; \\ \nabla(M_2 \nabla k) = 0; \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} M_1 \nabla k = \text{const}; \\ M_2 \nabla k = \text{const}. \end{cases} \quad (23)$$

Таким образом, в нашем случае погранслоиная поправка сводится к линейным функциям, соединяющим точки слева и справа от разрыва. Численные расчеты диффузионных путей и кон-

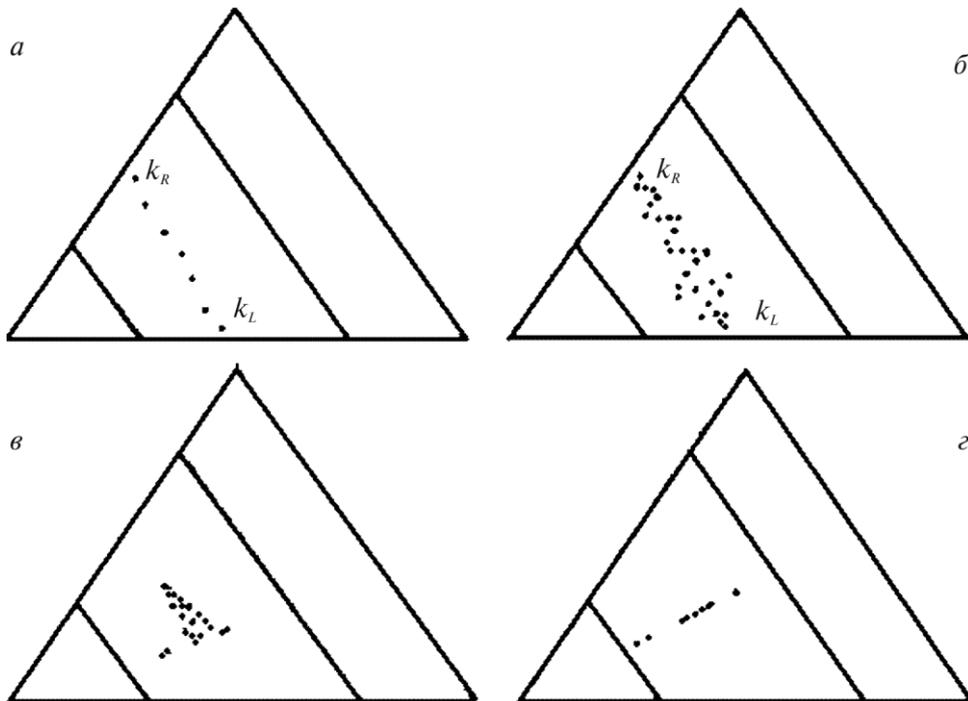


Рис. 8. Эволюция диффузионного пути между двухфазными сплавами: *a* — начальные стадии (*S*-форма, $t \geq 0$); *б* — осцилляционный режим; *в* — «стохастизация» диффузионного пути; *г* — состояние конечного равновесия вдоль коноды ($t \Rightarrow \infty$).

центрационных профилей были проведены для различных видов матриц коэффициентов диффузии в α - и β -фазах. Характерный набор параметров в безразмерном виде имеет вид:

$$\begin{aligned}
 D_{11}^{\alpha} &= 3; & D_{12}^{\alpha} &= -2,4; & D_{21}^{\alpha} &= 1,6; & D_{22}^{\alpha} &= 2; & e_{\alpha} &= 0,3; \\
 D_{11}^{\beta} &= 3; & D_{12}^{\beta} &= 0,4; & D_{21}^{\beta} &= -1,2; & D_{22}^{\beta} &= 1,5; & e_{\beta} &= 0,25; \\
 c_1^L &= e_{\alpha} \cdot 10^{-2}; & c_2^L &= e_{\alpha} \cdot 1,6; & c_1^R &= (1 - e_{\beta}) \cdot 0,6; \\
 c_2^R &= (1 - e_{\beta}) \cdot 10^{-2}.
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

В результате расчетов выяснено, что решение данной системы уравнений существенно зависит от задания начальных условий. Характер поведения решений одинаков при всех испробованных наборах диффузионных параметров и отличается только скоростью процесса. Так, если k_L и k_R (см. Рис. 8) исходной диффузионной пары сильно отличаются, то решение вначале имеет плавный характер, но со временем и функции $c_1(x)$, $c_2(x)$ и, соответственно, диффузионный путь в концентрационном треугольнике становятся разрывными.

Второй важный случай наблюдается, если начальные условия задаются близкими k_L и k_R , но с существенно отличающимися долями фаз (см. Рис. 9). Тогда диффузионный путь сразу выходит на одну из конод в разных точках.

4.2. Неоднозначность конечного состояния [49]

Если при диффузии в однофазном сплаве, имея в начальном со-

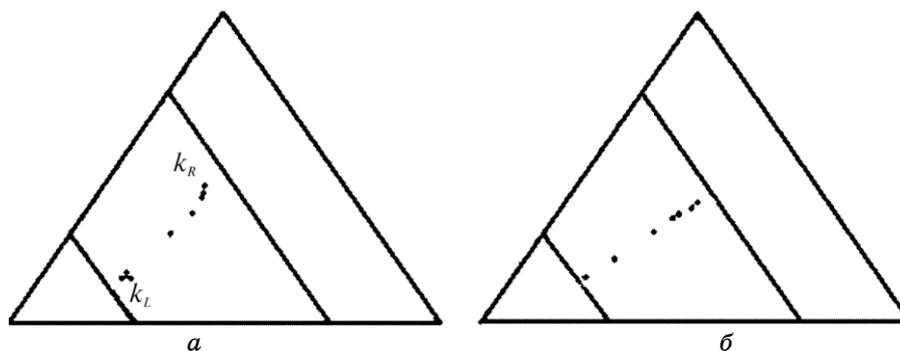


Рис. 9. Расчет диффузионного пути при близких значениях k_L и k_R , но с разными объемными долями: *a* — начальный путь; *б* — разрывы диффузионного пути в конечном состоянии.

стоянии две области объемами V_L , V_R и независимыми концентрациями (c_1^L, c_2^L) , (c_1^R, c_2^R) можно однозначно и независимо от конкретного вида уравнений предсказать, что в конечном состоянии образуется гомогенный сплав состава F :

$$c_i^{(F)} = (V_L c_i^L + V_R c_i^R) / (V_L + V_R), \quad i = 1, 2, \quad (25)$$

то в случае двухфазных сплавов ситуация становится неоднозначной.

Пусть точки c^L , c^R находятся в двухфазной области концентрационного треугольника. В конечном состоянии средняя по всему объему концентрация $\bar{c}_{(F)} \equiv (\bar{c}_1, \bar{c}_2)$ определяется однозначно равенствами (25), но при этом система в конечном состоянии не обязана быть гомогенной. Например, она может состоять из двух областей 1 и 2, находящихся между собой в равновесии, концентрации которых лежат на одной коноде с точкой среднего состава, а объемные доли связаны соотношениями:

$$\rho(\bar{F}) = (V_L \rho(1) + V_R \rho(2)) / (V_L + V_R). \quad (26)$$

По-видимому, в конечном состоянии возможно расслоение на произвольное количество областей на одной коноде, при соблюдении условия нормировки (25). Все эти конечные состояния равновесны, соответствуют одинаковым средним по всему объему концентрациям и в этом смысле равноправны. В этой неоднозначности принципиальное отличие от однофазной области. Естественно, можно ожидать, что наличие неоднозначности конечного равновесного состояния может проявляться в особенностях решений уравнений диффузии в двухфазной области, описывающих релаксацию системы к равновесию.

4.3. Стохастизация диффузионного пути в двухфазной области [49]

Наличие скачков p_{\square} , что эквивалентно разрывам диффузионного пути вдоль одной из конод, возможно описать, используя уравнения баланса потоков на координатах скачков y :

$$\Delta c_i \frac{dy}{dt} = \Delta J_i, \quad i = 1, 2. \quad (27)$$

Используя (10), получаем

$$(c_i^{\alpha} - c_i^{\beta}) \Delta p_{\alpha} \frac{dy}{dt} = \Delta J_i = -\Delta(M_i \nabla k) \quad i = 1, 2. \quad (28)$$

Рассмотрим случай $M_1, M_2 = \text{const}$ (не испытывают скачка при скачке p). В этом случае для совместности уравнений (28) необходимо чтобы

$$\frac{dy}{dt} = 0$$

(и, соответственно, $\Delta \frac{\partial k}{\partial x} = 0$), иначе, поделив (28) на (27) придем к равенству

$$(c_1^\alpha - c_1^\beta) / (c_2^\alpha - c_2^\beta) = M_1 / M_2, \quad (29)$$

«попадание» в которое крайне маловероятно. Таким образом, в данном случае скачок p возможен, а производная $\partial k / \partial x$ не претерпевает разрыва. Если M_1 и M_2 зависят от p (например, в модели параллельного соединения (15)), то непрерывными являются потоки: $\Delta(M_i \nabla k) = 0$, а сама производная $\partial k / \partial x$ оказывается разрывной.

Число таких разрывов диффузионного пути (и концентрационных профилей) может быть любым. Мыслима также ситуация, когда формальным решением системы уравнений (12) являются функция $p(t, x)$, разрывная в каждой точке, и функция $k(t, x)$, непрерывная, но имеющая разрывную в каждой точке производную $\partial k / \partial x$.

Стохастизация диффузионного пути в пространстве концентраций необычна и нуждается в какой-то интерпретации. Она подобна разрыву вдоль зигзагоподобного диффузионного пути, полученному в [12, 13], но в нашей модели такие разрывы возможны в каждой из точек диффузионного пути в двухфазной области. Выше уже отмечалось, что стохастизация связана с неоднозначностью конечного равновесного состояния двухфазного сплава. Приведем еще одну аналогию: формально можно описывать взаимную диффузию в двухфазной зоне тройной системы обычной системой уравнений Фика с 2×2 — матрицей коэффициентов диффузии D_{ij} ($i, j = 1, 2$). Но при этом коэффициенты не являются независимыми (это отражает тот факт, что в двухфазной области имеется только одна термодинамическая степень свободы при фиксированных T и p). При этом $\det D_{ij} = 0$, то есть матрица эффективных коэффициентов взаимной диффузии вырождена. Заметим, что свойство $\det D_{ij} = 0$ или $\tilde{D} = 0$ в бинарных сплавах характерно для точки распада сплава, который, как известно, тоже характеризуется «стохастизацией» системы и неоднозначностью конечного состояния.

4.4. Инвариантные коэффициенты взаимной диффузии в двухфазной области

Предложенная выше схема описания взаимной диффузии в двухфазной области может быть сформулирована в терминах «инвариантных коэффициентов» [48, 60] (см. также [56–59]). Явный вид 2×2 матрицы коэффициентов взаимной диффузии в тройной системе зависит от выбора растворителя, но инвариантными при таких преобразованиях в коэффициентном пространстве остаются собственные числа этой матрицы $D^{(1)}$, $D^{(2)}$.

Эти числа являются элементами диагонализированной ($D^{(0)} = \hat{a} D a^{-1}$) матрицы, а диагонализирующая матрица a дает линейные комбинации концентраций $\delta u_1 = a_{11} \delta c_1 + a_{12} \delta c_2$, $\delta u_2 = a_{21} \delta c_1 + a_{22} \delta c_2$, которые ведут себя независимо как при флуктуациях, так и при макронеравновесных процессах (поведение u_1 со временем определяет только «свой» коэффициент $D^{(1)}$ и свое распределение в пространстве).

Формально и для двухфазной области можно записать обычные выражения для потоков [10]:

$$\begin{aligned} \bar{J}_1 &= -D_{11} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial x}, \\ \bar{J}_2 &= -D_{21} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial x} \end{aligned} \quad (30)$$

Но, в отличие от однофазного случая, коэффициенты D_{ik} уже не являются независимыми. Дело в том, что (30) можно переписать, учитывая, что

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \left(\frac{dc_i^\alpha}{dk} \rho_\alpha + \frac{dc_i^\beta}{dk} \rho_\beta \right) \frac{\partial k}{\partial x} + (c_i^\alpha - c_i^\beta) \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x}, \quad (31)$$

в следующем виде:

$$\begin{aligned} J_i &= - \left[D_{i1} \left(\frac{dc_1^\alpha}{dk} \rho_\alpha + \frac{dc_1^\beta}{dk} \rho_\beta \right) + D_{i2} \left(\frac{dc_2^\alpha}{dk} \rho_\alpha + \frac{dc_2^\beta}{dk} \rho_\beta \right) \right] \frac{\partial k}{\partial x} - \\ &\quad - \left[D_{i1} (c_1^\alpha - c_2^\beta) \right] \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x}, \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (32)$$

В двухфазной области в случае квазиравновесной диффузии потоки не могут зависеть от

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x}.$$

Следовательно, коэффициенты при

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x}$$

в (32) равны нулю. Отсюда сразу вытекают связи:

$$D_{12} = -D_{11} \frac{c_1^\alpha - c_1^\beta}{c_2^\alpha - c_2^\beta}, \quad D_{21} = -D_{22} \frac{c_2^\alpha - c_2^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \quad (33)$$

$$D_{11} D_{22} - D_{21} D_{12} = 0. \quad (34)$$

Из равенства нулю определителя матрицы D следует:

$$D^{(1)} + D^{(2)} = D_{11} + D_{22}, \quad D^{(1)} D^{(2)} = 0,$$

откуда

$$D^{(1)} = D_{11} + D_{22}, \quad D^{(2)} = 0, \quad (35)$$

$$\delta u_1 = \delta c_1 - \frac{c_1^\alpha - c_1^\beta}{c_2^\alpha - c_2^\beta} \delta c_2, \quad \delta u_2 = \frac{c_2^\alpha - c_2^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \frac{D_{22}}{D_{11}} \delta c_1 + \delta c_2. \quad (36)$$

Легко убедиться, что величина δu_1 остается нулевой при движении вдоль коноды, когда $\delta c_i = (c_i^\alpha - c_i^\beta) \delta \rho_\alpha$. Следовательно, инвариантный коэффициент $D^{(1)} = D_{11} + D_{22}$ описывает диффузию «перпендикулярно» к коноде. Равенство нулю коэффициента $D^{(2)}$ означает, соответствующая переменная u_2 не эволюционирует во времени. Равенство $\delta u_2 = 0$, по сути, задавало бы уравнение диффузионного пути,

$$\frac{dc_2}{dc_1} = - \frac{c_2^\alpha - c_2^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \frac{D_{22}}{D_{11}},$$

если бы соответствующие коэффициенты в уравнениях (32) можно было считать постоянными. Диффузионный путь при квазиравновесной диффузии как раз и является неизменным во времени.

4.5. Модели двумерной диффузии в тройных системах с 2-фазными областями

Для анализа эволюции двухфазных зон в системе, что соответствует Рис. 10, построена двумерная модель взаимодействующих зерен [52]. При этом моделируется процесс диффузии в диффузионной паре α/β с исходными составами, которые изображены точками L и R . Каждый из элементов диффузионной пары пред-

ставляет собой систему зерен с некоторым разбросом по концентрациям (см. Рис. 11а).

Усредненный концентрационный состав отмечается точкой на модельной диаграмме состояний. Набор этих точек представляет собой диффузионный путь в пространстве концентраций.

Изменение состава каждого зерна зависит от концентрационных потоков через него, когда в расчет берутся четыре ближайших соседа (см. Рис. 11б).

Описание диффузии в трехкомпонентной системе производится с помощью уравнений массопереноса:

$$\frac{\partial c_i(t, x, y)}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} - \frac{\partial j_i}{\partial y}, \quad (37)$$

где c_i — концентрация компонента i ; j_i — результирующий поток компонента i в зерно (n, m) с соседних зерен, который определяем по формуле $j_i = j_i^U + j_i^D + j_i^L + j_i^R$, где, например, j_i^U — поток компонента i через границу зерен (n, m) и $(n, m - 1)$ и т. д.

Переход к дискретной модели осуществляется путем замены производных конечными разностями. Тогда уравнение (37) принимает вид:

$$c_i^{t+\Delta t} = c_i^t + \frac{\Delta t}{\Delta h} (j_i^U + j_i^D + j_i^R + j_i^L); \quad (38)$$

где $c_i^{t+\Delta t}$ и c_i^t — новая и старая концентрации i -го компонента в ячейке (n, m) ; Δh — размер стороны ячейки (ячейки имеют фор-

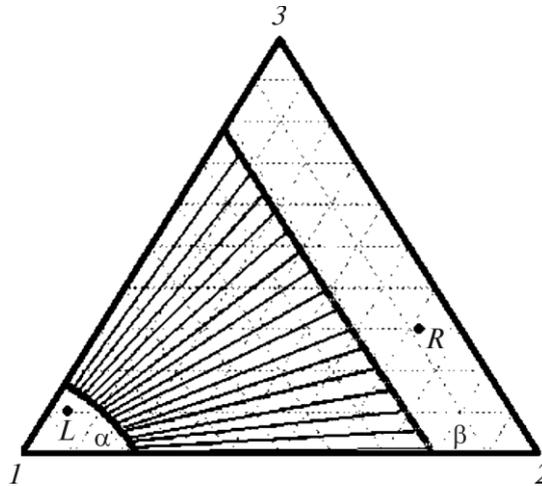


Рис. 10. Модельная диаграмма состояния с фазовыми границами и конодами.

му квадрата).

В случае однофазных ячеек [48] описание процессов взаимной диффузии в предложенной модели стандартно, ведь мы однозначно определяем составы каждого зерна и используем феноменологические уравнения диффузии:

$$\frac{\partial c_i(t, x, y)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\sum_{j=1}^2 D_{ij}^{\alpha, \beta} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\sum_{j=1}^2 D_{ij}^{\alpha, \beta} \frac{\partial c_j}{\partial y} \right], \quad i = 1, 2, \quad (39)$$

где c_i — концентрации компонентов в α - или β -фазе, $D_{ij}(c_1, c_2)$ — коэффициенты взаимной диффузии в рассматриваемой фазе. В нашем случае диагональные коэффициенты диффузии концентрационно независимы, а перекрестные вводятся, как $D_{ij}(c) = D_{ij}(0)c_i$. Граничные условия записываются, например, с учетом нулевых потоков через границы или условия типа Борна–Кармана.

Сложнее и неоднозначно описание диффузионного взаимодействия когда зерно по своему усредненному составу попадает в двухфазную область. Реально оно может оставаться или пересыщенным, или должно расслоиться на подобласти с двумя фазами. В одной из моделей пересыщенное зерно не распадается на зерна α - и β -фаз, а происходит вероятностный розыгрыш, когда частица с определенной долей вероятности превращается в одну из фаз. Результат розыгрыша зависит от положения зерна на коноде, т. е. от объемной доли фаз. Пересыщенное зерно сбрасывает излишнюю концентрацию соседним зернам не за одну итерацию, а постепенно. Скорость сброса выступает в качестве константы скорости реакции на межфазной границе. Таким образом, кинетика образования и развития двухфазной зоны зависит как от объемной диффузии, так и от граничной кинетики. В результате расчетов выяснилось, что двухфазная зона может возникать при определенных наборах диффузионных параметров. При этом двухфазная зона растет в тех же случаях, что и при рассмотрении феноменологических моделей [48, 49]. Определялась также константа скорости роста двухфазной зоны. При этом получен классический результат перехода к параболическому закону роста $\langle x^2 \rangle = kt$ и определена зависимость константы скорости роста k от скорости сброса концентрации. При увеличении скорости сброса концентрации двухфазная зона образуется быстрее и константа ее скорости роста увеличивается.

В описанной выше модели при попадании диффузионного пути в двухфазную область излишняя концентрация сбрасывается по соседним ячейкам. В случае развитой двухфазной зоны в компьютерном эксперименте это приводит к простому перебрасыванию концентрации «вперед–назад» между соседними ячейками, так как истинный параллельный процесс расчета по всем ячейкам

недоступен. Поэтому была построена двумерная модель [52], в которой диффузия в однофазных областях описывается, как и в первой модели, а в случае захода диффузионного пути в двухфазную область описание ведется с помощью феноменологических уравнений массопереноса (37), где потоки определяются через двумерные аналоги уравнений (10). В схеме используются эффективные коэффициенты массопереноса, полученные из модели параллельного соединения фаз (15). При этом M_i^α и M_i^β связаны с диффузионными коэффициентами α - и β -фаз соотношениями (14).

Такая модель позволяет проследить как процесс образования двухфазной зоны, когда диффузионный путь вторгается в двухфазную область (см. Рис. 12), так и ее развитие в терминах диффузионного пути, но уже без детализации структуры. В этом случае информация о детальном пространственном распределении обеих фаз в двухфазных ячейках теряется.

В этой модели стало возможным исследовать влияние непланарности исходной диффузионной границы на развитие двухфазной зоны. В результате компьютерных расчетов получило подтверждение ранее открытое явление «стохастизации» (разрывов) диффузионного пути в двухфазной области [49]. При этом четко прослеживается последовательность развития диффузионного пути (Рис. 8): извилистый диффузионный путь, соединяющий исходные составы \rightarrow автоколебательный режим \rightarrow хаотическое расположение концентрационных точек \rightarrow выход на одну коноду \rightarrow неоднозначность конечного состояния. Все эти эффекты являются следствием неустойчивости концентрационных точек на конодах, так как любой состав на одной и той же коноде имеет один и тот же химический

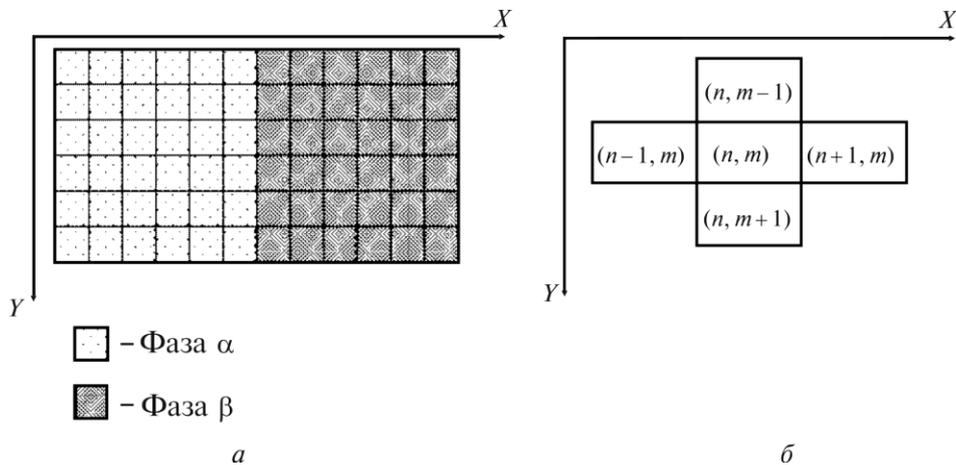


Рис. 11. *a* — конфигурация системы; *б* — нумерация ячеек в расчетной схеме.

потенциал и любая флуктуация действует необратимо. Другим результатом стало подтверждение характера вторжения диффузионного пути в двухфазную область [6]. По ходу развития диффузионный путь возвращается в исходную фазу, что еще не означает образования двухфазной зоны, так как при этом не нарушается планарность границы. Изменение планарности границы, что и означает образование двухфазной зоны, происходит, когда диффузионный путь совершает скачок по коноде во вторую фазу с возвратом в двухфазную область (участок RS в двухфазной области на Рис. 12).

4.6. Взаимосогласованная модель расчета диаграммы состояния и диффузионного взаимодействия

Опишем взаимосогласованную схему компьютерного расчета в двумерной модели тройной системы на основании единого подхода для построения диаграммы состояния и вычисления диффузионного взаимодействия фаз с использованием модели регулярных растворов [53–54].

4.6.1. Численный способ построения диаграммы состояния

Изотермическое сечение диаграммы состояния изображено на Рис. 10, где α -фаза представляет собой твердый раствор компонента A с добавками B и C , β -фаза — непрерывный твердый раствор B и C с добавками компонента A . При построении диаграммы состояния численным методом расчета, аналогичным методу Кауфмана [61], находим значения граничных концентраций на межфазной границе. При этом на межфазной границе должны выполняться условия равновесия α - и β -фаз:

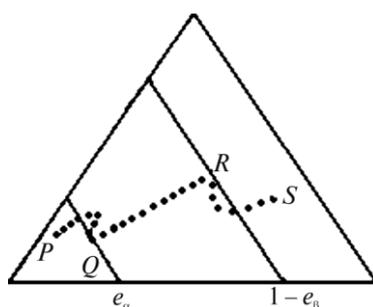


Рис. 12. Смоделированный диффузионный путь, соединяющий однофазные сплавы через двухфазную область: PQ — зона осадка, QR — скачок на коноде, RS — непланарность границы.

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial c_B^\alpha} = \frac{\partial G^\beta}{\partial c_B^\beta}; \quad \frac{\partial G^\alpha}{\partial c_C^\alpha} = \frac{\partial G^\beta}{\partial c_C^\beta} \quad (40)$$

и уравнение для коноды:

$$G^\alpha - c_B^\alpha \frac{\partial G^\alpha}{\partial c_B^\alpha} - c_C^\alpha \frac{\partial G^\alpha}{\partial c_C^\alpha} = G^\beta - c_B^\beta \frac{\partial G^\beta}{\partial c_B^\beta} - c_C^\beta \frac{\partial G^\beta}{\partial c_C^\beta}, \quad (41)$$

где G^α и G^β — потенциалы Гиббса α - и β -фаз, $c_B^\alpha, c_B^\beta, c_C^\alpha, c_C^\beta$ — концентрации компонентов в α - и β -фазах.

При этом используется приближение регулярных растворов при неизменном объеме:

$$G^{\alpha,\beta} = \frac{z}{2} \left[c_A^2 \Phi_{AA} + 2c_A c_B \Phi_{AB} + c_B^2 \Phi_{BB} + 2c_A c_B \Phi_{AC} + 2c_C c_B \Phi_{BC} + c_C^2 \Phi_{CC} \right] + \quad (42)$$

$$+ kT [c_A \ln c_A + c_B \ln c_B + c_C \ln c_C],$$

где c_A, c_B, c_C — концентрации компонентов в соответствующих фазах, Φ_{AA} и т. д. — парные потенциалы взаимодействия, z — координационное число.

При равновесии фаз в тройной системе на межфазной границе выполняются три равенства (6), которые позволяют определить три граничные концентрации при заданной четвертой концентрации, например, c_C^β , которую и выбираем в качестве параметра коноды k . На начальном этапе построения диаграммы состояния находим граничные концентрации межфазных границ на стороне 1–3 (см. Рис. 10) концентрационного треугольника методом равномерного поиска. Затем уточняем граничные концентрации методом градиентного спуска. Такой подход позволяет обойти основную сложность процедуры решения нелинейной системы уравнений (40), (41), которая состоит в том, что процедура расходится, если для начальной итерации берутся точки, далекие от решения. Далее, после уточнения значений граничных концентраций c_C^α, c_C^β при $c_B^\alpha = 0, c_B^\beta = 0$ на бинарной стороне 1–3 концентрационного треугольника, продолжается поиск уже четырех граничных концентраций в концентрационном треугольнике при изменении параметра коноды $k = c_C^\beta + \Delta c_C^\beta$. Такой метод решения системы нелинейных уравнений устойчивый и есть аналогичным методу продолжения по параметру в процедурах поиска оптимума нелинейных функционалов. В результате расчетов определяется интервал значений параметра коноды и находятся сплайн-полиномы для определения граничных концентраций в зависимости от параметра коноды в двухфазной области. Расчеты производились при следующих параметрах взаимодействия между атомами Φ_{ij} и энергиях смешения $E_{ij} = (\Phi_{ii} + \Phi_{jj})/2 - \Phi_{ij}$ (в еди-

ницах kT):
для α -фазы:

$$\Phi_{AA}^{\alpha} = -2,1; \Phi_{BB}^{\alpha} = -0,175; \Phi_{CC}^{\alpha} = -0,22;$$

$$E_{AB}^{\alpha} = -0,15; E_{AC}^{\alpha} = -0,175; E_{BC}^{\alpha} = 0,1$$

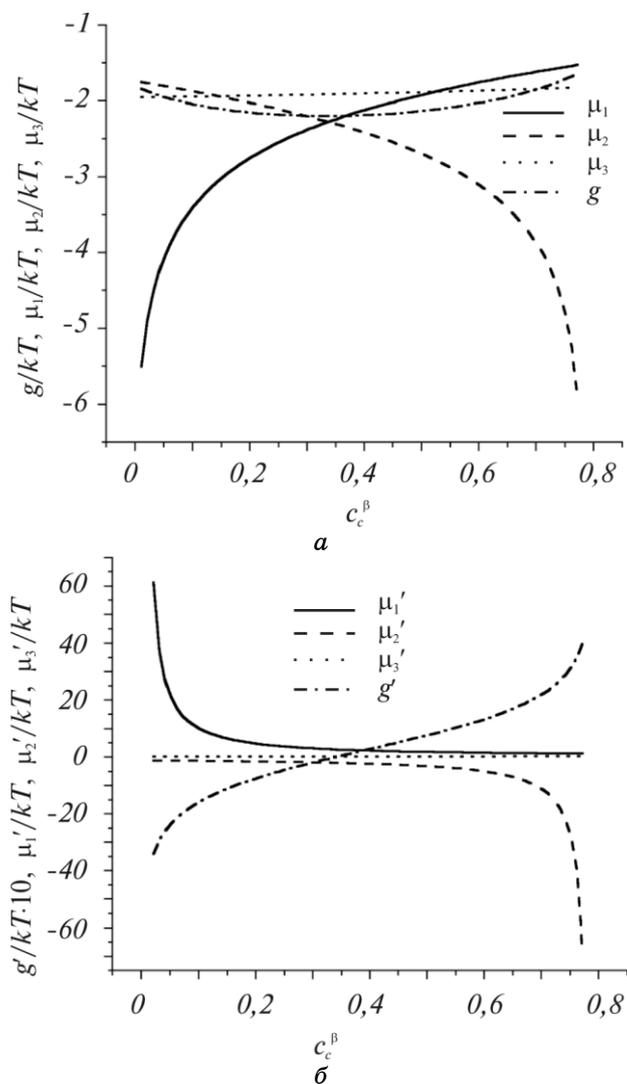


Рис. 13. Расчет: *a* — потенциалы Гиббса и химических потенциалов компонентов; *b* — их производных по параметру коноды вдоль межфазной границы.

для β -фазы:

$$\Phi_{AA}^{\beta} = -0,24; \Phi_{BB}^{\beta} = -4; \Phi_{CC}^{\beta} = -4,8; E_{AB}^{\beta} = 0,6; E_{AC}^{\beta} = 0,68; E_{BC}^{\beta} = -0,4.$$

Рассчитанные положения межфазных границ и положения некоторых конод приведены на Рис. 10, а изменение химических потенциалов и потенциала Гиббса вдоль межфазной границы отображены на Рис. 13.

4.6.2. Схема расчетов диффузионных потоков

Уравнения для диффузионных потоков компонентов записываем, используя коэффициенты Онзагера и химпотенциалы компонентов. Например, для потока j_i^U уравнение имеет вид

$$j_i^U = -\bar{L}_i \frac{\partial \mu_i}{\partial y} - \bar{L}_j \frac{\partial \mu_j}{\partial y}, \quad i, j = 1, 2; \quad i \neq j, \quad (43)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i , а \bar{L}_j — усредненные коэффициенты Онзагера в двух соседних взаимодействующих ячейках.

Для расчета химпотенциалов компонентов 1 (компонент B), 2 (C) и 3 (A) используются выражения

$$\begin{aligned} \mu_1 &= g + (1 - c_1) \frac{\partial g}{\partial c_1} - c_2 \frac{\partial g}{\partial c_2}; & \mu_2 &= g - c_1 \frac{\partial g}{\partial c_1} + (1 - c_2) \frac{\partial g}{\partial c_2}; \\ \mu_3 &= \frac{1}{c_3} (g - c_1 \mu_1 - c_2 \mu_2), \end{aligned} \quad (44)$$

где g — потенциал Гиббса берется в расчете на один атом системы.

Усредненные коэффициенты Онзагера в выражении (43) для потоков определяются через соответствующие эффективные коэффициенты L_j для соседних ячеек:

$$\bar{L}_j = [L_j(n, m) + L_j(n, m-1)] / 2. \quad (45)$$

Для определения эффективных коэффициентов Онзагера в двухфазных ячейках используется усредненная модель между параллельным и последовательным соединением с весом W :

$$L_{ij} = W [L_{ij}^{\alpha} p^{\alpha} + L_{ij}^{\beta} p^{\beta}] + (1 - W) [L_{ij}^{\alpha} L_{ij}^{\beta} / (L_{ij}^{\alpha} p^{\beta} + L_{ij}^{\beta} p^{\alpha})], \quad (46)$$

где $L_{ij}^{\alpha, \beta}$ — коэффициенты Онзагера для составов $c_1^{\alpha, \beta}, c_2^{\alpha, \beta}$ на концах коноды, проходящей через усредненный состав \bar{c}_1, \bar{c}_2 двух-

фазной ячейки. При значении параметра $W = 1$ исследуется схема параллельного соединения фаз, при $W = 0$ — схема последовательного соединения, в случае $0 < W < 1$ — промежуточного соединения.

При этом коэффициенты Онзагера рассчитываем по формулам перехода от системы отсчета, связанной с кристаллической решеткой, в лабораторную систему отсчета:

$$L_{11}^{\alpha,\beta} = (1 - c_1)L_1^{\alpha,\beta} + \frac{c_1^2}{c_3} L_3^{\alpha,\beta}; \quad L_{12}^{\alpha,\beta} = -c_1(L_2^{\alpha,\beta} + \frac{c_2}{c_3} L_3^{\alpha,\beta});$$

$$L_{21}^{\alpha,\beta} = -c_2(L_1^{\alpha,\beta} + \frac{c_1}{c_3} L_3^{\alpha,\beta}); \quad L_{22}^{\alpha,\beta} = (1 - c_2)L_2^{\alpha,\beta} + \frac{c_2^2}{c_3} L_3^{\alpha,\beta}. \quad (47)$$

Здесь используем взаимосвязь между коэффициентами Онзагера и коэффициентами самодиффузии:

$$L_i^{\alpha,\beta} = \frac{c_i D_i^{*(\alpha,\beta,\gamma)}}{kT}. \quad (48)$$

В зависимости от того, в какую из фаз (α или β) попадает концентрационный состав ячейки, при расчете коэффициентов Онзагера выбираются коэффициенты диффузии меченых атомов для соответствующих фаз. Если концентрационный состав ячейки попадает в двухфазную область, например, в точку со средней

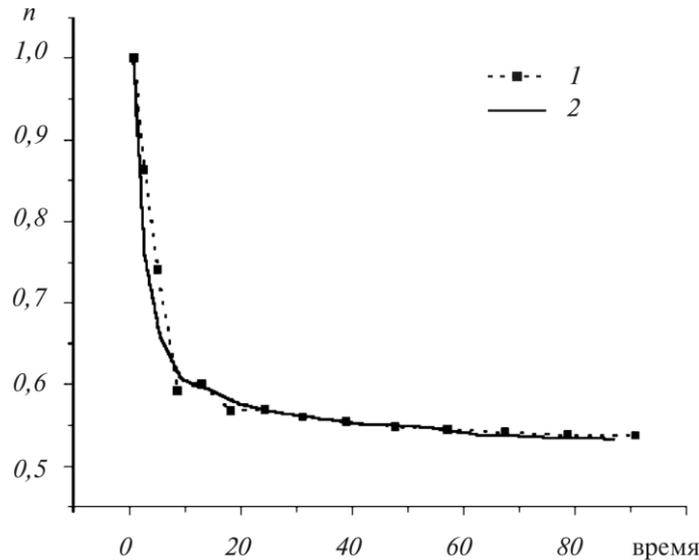


Рис. 14. Изменение константы скорости роста двухфазной зоны со временем: 1 — в модели параллельного; 2 — последовательного соединения фаз.

концентрацией \bar{c}_1, \bar{c}_2 компонентов в ячейке, то процедура вычисления коэффициентов Онзагера будет иной. Вначале определяется конода, на которой лежит эта точка. Это дает возможность определить концентрационный состав ($c_1^\alpha, c_2^\alpha, c_1^\beta, c_2^\beta$ на Рис. 5) фаз, которые и образуют двухфазную зону в такой ячейке. Объемные доли фаз определяются из следующих соотношений:

$$p^\beta = \frac{\bar{c}_1 - c_1^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha}; \quad p^\alpha = 1 - p^\beta,$$

где p^β, p^α — объемные доли фаз β и α в ячейке со средними концентрациями \bar{c}_1, \bar{c}_2 .

4.6.3. Результаты расчетов и обсуждение

При расчетах по данной схеме можно варьировать начальным (концентрационным) составом диффузионной пары, формой и составом начальной межфазной границы, параметрами компонентов (парными потенциалами взаимодействия, подвижностями компонентов), фазовым составом диаграммы состояния.

В результате расчетов выяснено, что при близких значениях коэффициентов диффузии двухфазная зона не образуется, реализуется режим выхода на одну из конод, то есть режим с движением межфазной границы.

При диффузии между образцами α - и β -фаз двухфазная зона возникает в случае большой подвижности компонента A в обеих фазах и замороженной диффузии компонентов B и C в одной из фаз и при условии значительного отличия концентрационного состава начальных диффузионных пар. Приведем сравнительный анализ режимов диффузии при наборе безразмерных коэффициентов самодиффузии в α - и β -фазах

$$\begin{aligned} D_1^*(L) = 3 \cdot 10^{-4}, D_2^*(L) = D_3^*(L) = 1 \cdot 10^{-5}, D_1^*(R) = 1 \cdot 10^{-4}, \\ D_2^*(R) = 2 \cdot 10^{-4}, D_3^*(R) = 3 \cdot 10^{-4}. \end{aligned} \quad (49)$$

При этом шаг дискретизации по безразмерной пространственной координате равен $h = 1/N$, где N — количество ячеек вдоль оси X , шаг по времени выбирается меньше чем

$$\frac{h^2}{40 \text{Max}(D)}$$

для обеспечения устойчивости конечно-разностной схемы, где $\text{Max}(D)$ — максимальное значение коэффициента самодиффузии. Диффузионная длина связана с пространственным размером образца соотношением

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} \leq 6.$$

При данном наборе параметров диффузии двухфазная зона растет при начальном составе α -фазы вблизи стороны AC и β -фазы вблизи стороны AB , где, например,

$$c_1^L = 0,01; c_2^L = 0,14; c_1^R = 0,93; c_2^R = 0,05. \quad (50)$$

В случае такого набора данных скорость роста двухфазной зоны наибольшая и она растет в модели параллельного соединения с большей скоростью, чем в модели последовательного соедине-

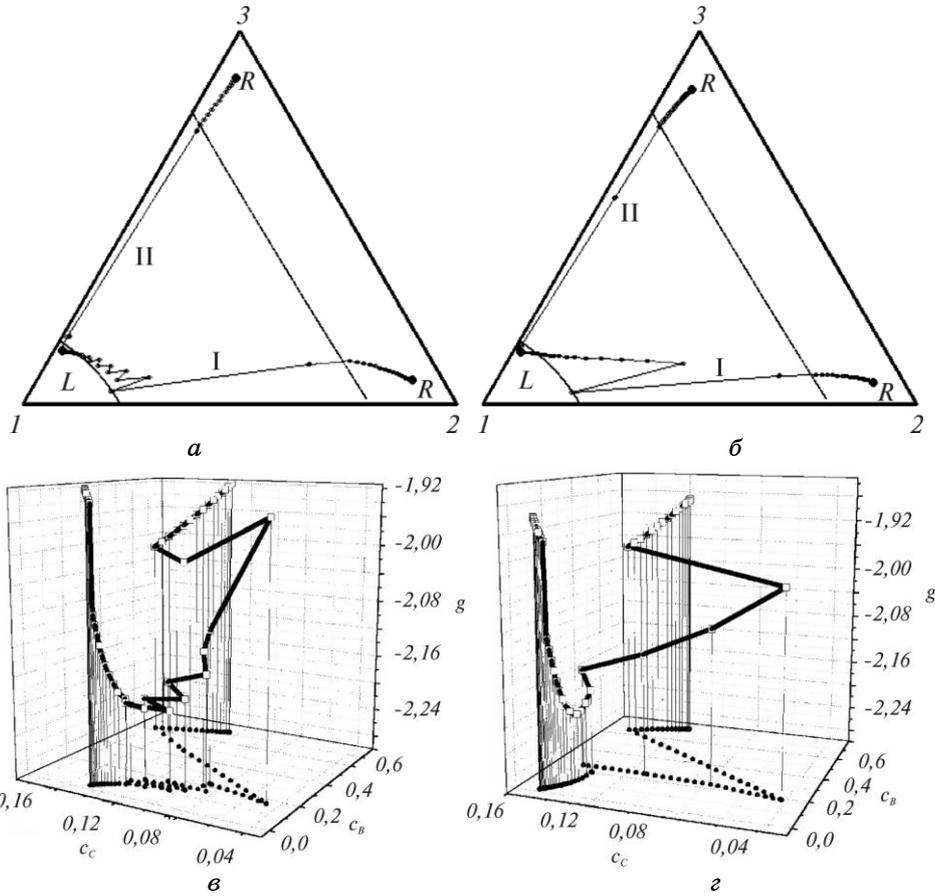


Рис. 15. Расчет диффузионных путей (*а, б*) и значений энергии Гиббса вдоль диффузионного пути: (*а, в*) в модели параллельного соединения фаз; (*б, г*) — последовательного соединения.

ния. Рост происходит в сторону α -фазы.

Константа скорости роста двухфазной зоны в зависимости от времени для начальных составов (50) и диффузионных коэффициентов (49) приведена на Рис. 14. При этом в конечной диффузионной паре наблюдается смена режимов роста двухфазной зоны: сначала очень быстрая линейная стадия, затем зона параболического роста, которая сменяется зависимостью $n > 2$ при подходе двухфазной зоны к левой границе α -фазы и, в заключение, очень медленно протекающая стадия роста двухфазной зоны в β -фазу.

Характер вторжения диффузионного пути в двухфазную зону приведен на Рис. 15.

Видно, что диффузионный путь старается пройти вдоль межфазной границы без вторжения в двухфазную область. В случае вторжения в двухфазную область, диффузионный путь неустойчив вдоль конод, которые он пересекает, и старается вновь возвратиться на межфазную границу. Это говорит о невыгодности для системы образования двухфазной зоны. В отличие от зигзагоподобных путей полученных в [12] и [13], в наших расчетах мы получаем диффузионный путь с множеством разрывов в двухфазной области. Диффузионные пути, исследованные нами, приближаются по форме к зигзагоподобным в случае модели последовательного соединения фаз, когда реализуется лишь один разрыв диффузионного пути в двухфазной области по одной из конод. При изменении начального состава β -фазы в сторону уменьшения концентрации компонента В рост двухфазной зоны сначала прекращается в модели последовательного соединения фаз, а затем и в модели параллельного.

Следует отметить, что в реализованной модели решается проблема движения границы фаз в терминах градиентов химических потенциалов, которые непрерывно изменяются при переходе через двухфазную область. Такая схема свободна от скачков в значениях концентраций на межфазной границе и связанных с этим проблем численного решения уравнений массопереноса.

Предложенная схема расчета является самосогласованной. При этом устанавливается однозначная связь между термодинамическими параметрами, позволяющими, с одной стороны, рассчитать диаграмму состояния, а, с другой стороны, произвести расчет диффузионного перераспределения компонентов и движения межфазных границ. Модель диффузионного взаимодействия позволяет однозначно определить концентрационные профили, как в однофазных областях, так и в двухфазной зоне. При этом в двухфазной зоне однозначно определяются объемные доли фаз и концентрационные составы, если задана определенная модель вычисления эффективных коэффициентов массопереноса. Результаты расчетов, выпол-

ненные с использованием модели параллельного и последовательного соединения фаз, показывают различие в конечной микроструктуре двухфазной зоны. Мы предполагаем, что для однозначного выбора типа соединения фаз, что эквивалентно определению весового множителя W в выражении (46), необходимо использовать принцип максимальности скорости производства энтропии для неравновесной открытой системы, которой является растущая двухфазная зона. Изменение энтропии для двухфазных ячеек и однофазных ячеек, граничащих с двухфазными, запишем в виде [3]:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (51)$$

где $d_e S$ определяет поток энтропии через межфазную границу, а $d_i S$ означает производство энтропии внутри растущей двухфазной зоны. В случае необратимых процессов производство энтропии при постоянной температуре и давлении удовлетворяет следующему условию:

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0.$$

Полное производство энтропии для всей двухфазной зоны складывается из производства энтропии в каждой из ячеек. При наших приближениях, производство энтропии имеет вид [3–5]:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k = - \sum_{k=1}^2 J_k \text{grad}(\mu_k - \mu_3), \quad (52)$$

где потоки и градиенты химических потенциалов компонентов определяются в лабораторной системе отсчета для тройной системы с двумя независимыми концентрациями в двумерном пространстве. Рассмотрим скорость производства свободной энергии

$$DF = T \frac{d_i S}{dt}$$

для каждой ячейки. Предположим, что в двухфазной зоне скорость диссипации свободной энергии является функцией только одного параметра W и должна иметь максимальное значение при варьировании значения этого параметра.

При расчетах выяснилось, что в случае параллельного соединения фаз мы получаем большее значение детерминанта эффективных коэффициентов Онзагера, чем в модели последовательного соединения при тех же значениях коэффициентов диффузии. Принцип максимальности производства энтропии при диффузионном взаимодействии двухфазных ячеек позволяет сделать вы-

вод, что модель параллельного соединения фаз приводит к большей скорости деградации свободной энергии и соответственно к большей скорости параболического роста двухфазной зоны.

ВЫВОДЫ

Сложность описания диффузионного взаимодействия в тройных системах с двухфазными областями приводит к рассмотрению моделей, основанных на различных предположениях. Несмотря на достигнутое понимание постановки и методов решения задачи, можно сделать вывод, что полностью законченной модели диффузионного взаимодействия в тройных системах с образованием и ростом двухфазных зон еще не разработано. Многие модели основаны на решении диффузионных уравнений в двухфазной области при замороженной диффузии в одной из фаз, что ограничивает возможные применения моделей в системах с большими объемными долями обеих фаз. Остаются нерешенными задачи преципитации и коалесценции в диффузионной зоне тройных систем с двухфазными зонами, влияния эффекта Киркендалла на разделение фаз и движение включений, описания диффузионного роста периодических структур. Решение проблемы выбора режима диффузии и, соответственно, критерия образования двухфазной зоны и выбора морфологии конечной двухфазной зоны, остается актуальным. В большинстве моделей не используется термодинамическая информация о рассматриваемой системе, что не позволяет взаимосогласованно определять диффузионные и термодинамические особенности конкретных тройных систем. Предложенный феноменологический подход позволяет описать формирование и развитие двухфазных зон с учетом диффузионных потоков через обе фазы в терминах особенностей прохождения диффузионного пути, в частности, устойчивости к разрывам, неоднозначности прохождения и конечного состояния. Использование дополнительных термодинамических принципов, позволяющих построить замкнутую систему уравнений для определения параметров формирования и роста двухфазных зон, как в случае использования критерия максимальной производства энтропии, должно быть еще доказано и подтверждено экспериментально.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен проф. А. М. Гусаку за многочисленные, имеющие особую движущую силу обсуждения проблемы диффузионного формирования двухфазных зон. Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту INTAS No. 00784.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Cheng and J. D. Verhoeven, *J. Less-Common Metals*, **139**: 15 (1988).
2. J. A. van Beek, P. J. T. L. Oberndorff, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, *J. Alloys Comp.*, **297**: 137 (2000).
3. J. S. Kirkaldy and D. J. Young, *Diffusion in the Condensed State* (London: The Institute of Metals: 1987).
4. S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: 1962).
5. И. П. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Марчукова, Ю. Э. Угасте, *Процессы взаимной диффузии в сплавах* (Москва: Наука: 1973).
6. J. S. Kirkaldy and L. C. Brown, *Can. Met. Quart.*, **2**, No. 1: 89 (1963).
7. Б. А. Мещанинов, В сб.: *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: ТПИ: 1982).
8. J. S. Kirkaldy, *Trans. ASM*, **51**: 218 (1966).
9. В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский, *Защитные покрытия в металлах* (Киев: 1968), вып. 2, с. 33.
10. К. П. Гуров, Б. А. Каргашкин, А. Н. Чадов, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: ТПИ: 1980), с. 3.
11. G. W. Roper and D. P. Whittle, *Met. Sci.*, **15**: 148 (1981).
12. W. D. Hopfe and J. E. Morral, *Acta metall. mater.*, **42**, No. 11: 3887 (1994).
13. H. Chen and J. E. Morral, *Acta mater.*, **47**, No. 4: 1175 (1999).
14. A. A. Kodentsov, S. F. Dunaev, and E. M. Slusarenko, *J. Less-Common Metals*, **135**: 15 (1987).
15. J. A. Nesbitt and R. W. Heckel, *Metall. Trans. A*, **18A**: 1987 (1987).
16. M. A. Dayananda, *Solid State Phenomena*, **72**: 123 (2000).
17. F. J. I. van Loo, *Prog. Solid St. Chem.*, **20**: 47 (1990).
18. C. Wagner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **236**: 320 (1938).
19. K. Hauffe, *Solid State and Surface Reaction* (Moscow: 1963).
20. R. A. Rapp, A. Ezis, and G. J. Yurek, *Metall. Trans. A*, **4**: 1283 (1973).
21. G. J. Yurek, R. A. Rapp, and J. P. Hirt, *Metall. Trans. A*, **4**: 1293 (1973).
22. Г. В. Щербединский, М. Г. Исаков, Г. С. Абрамов, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: ТПИ: 1977).
23. S. R. Shatynski, J. P. Hirt, and R. A. Rapp, *Metall. Trans. A*, **10A**: 591 (1979).
24. C. Tangchitvittaya, J. P. Hirt, and R. A. Rapp, *Metall. Trans. A*, **13A**: 585 (1982).
25. М. Г. Исаков, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: ТПИ: 1978), с. 31.
26. Г. В. Щербединский, Г. С. Абрамов, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: ТПИ: 1978), с. 36.
27. М. Г. Исаков, В. К. Толпыго, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: ТПИ: 1987), с. 31.
28. П. О. Мчедлов-Петросян, С. Л. Содин, *Журнал техн. физики*, **58**: 652 (1988).
29. P. O. Mchedlov-Petrossyan, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 1: 25 (2002).
30. Е. А. Некрасов, *Феноменологическая теория взаимной диффузии в неоднородной области многокомпонентных металлических систем* (Томск:

- 1988) (Деп. в ВИНТИ, N5368-B88).
31. C. W. Sinclair, G. R. Purdy, and J. E. Morral, *Metall. Trans. A*, **31A**: 1187 (2000).
 32. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **34**: 323 (1963).
 33. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35**: 444 (1964).
 34. L. Q. Chen, *Acta mater.*, **42**: 3503 (1994).
 35. K. Wu, J. E. Morral, and Y. Wang, *Acta mater.*, **49**: 3401 (2001).
 36. M. S. Thompson and J. E. Morral, *Acta metall. mater.*, **34**: 2201 (1986).
 37. J. B. Clark and F. N. Rhines, *Trans. ASM*, **51**: 199 (1959).
 38. K. Osinski, A. W. Vriend, G. F. Bastin, and F. J. J. van Loo, *Z. Metallk.*, **73**: 258 (1982).
 39. F. J. J. van Loo, A. W. Vriend, and K. Osinski, In: *Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion* (Ed. G. R. Purdy) (Oxford: Pergamon Press: 1990).
 40. M. R. Rijnders and F. J. J. van Loo, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32**: No. 12: 1931 (1995).
 41. M. R. Rijnders, J. A. van Beek, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, *Z. Metallk.*, **87**: 732 (1996).
 42. A. A. Kodentsov, M. J. H. van Dal, C. Cserhati, A. M. Gusak, and F. J. J. van Loo, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**: 1491 (2001).
 43. A. A. Kodentsov, M. R. Rijnders, and F. J. J. van Loo, *Acta mater.*, **46**: 6521 (1998).
 44. C. R. Kao and Y. A. Chang, *Acta mater.*, **43**: 3463 (1993).
 45. R. E. Liesegang, *Naturw. Wschr.*, **11**: 353 (1896).
 46. W. J. Boettinger, S. R. Coriell, C. E. Campbell, and G. B. McFadden, *Acta mater.*, **48**: 481 (2000).
 47. А. М. Гусак, *ЖФХ.*, **64**, Вып. 2: 510 (1990).
 48. А. М. Гусак, Ю. А. Ляшенко, *Проблема двухфазных зон при описании взаимной диффузии* (Киев: 1988) (Деп. в ВИНТИ, N992-B89).
 49. А. М. Гусак, Ю. А. Ляшенко, *ИФЖ*, № 5: 675 (1990).
 50. А. М. Гусак, Ю. А. Ляшенко, *Металлофизика*, **13**, № 4: 48 (1991).
 51. А. М. Gusak, Yu. A. Lyashenko, S. V. Kornienko, and A. S. Shirinyan, *Defect and Diffusion Forum*, **143–147**: 683 (1997).
 52. Ю. А. Ляшенко, Т. П. Муковоз, *Металлофизика*, **16**, № 6, 23 (1994).
 53. Yu. A. Lyashenko and S. V. Kornienko, *Solid State Phenomena*, **72**: 135 (2000).
 54. Yu. A. Lyashenko, *Вісник Черкаського університету*, вип. 37–38: 69 (2002).
 55. А. М. Гусак, П. Н. Захаров, *ЖФХ*, **53**, Вып. 6: 1573 (1979).
 56. М. А. Криштал, П. Н. Захаров, А. Л. Мокров, *ФТТ*, **13**, № 5: 1332 (1971).
 57. П. Н. Захаров, *Диффузионные процессы в металлах* (Тула: 1982), с. 19.
 58. П. Н. Захаров, А. П. Мокров, *ФММ*, **46**, № 4 (1978).
 59. P. J. Desre and A. M. Gusak, *Phil. mag. A*, **81**, No. 10: 2503 (2001).
 60. А. М. Gusak and P. J. Desre, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**: 201 (2001).
 61. L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams* (New York: Academic Press: 1970).