

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 539.219.3

К ТЕОРИИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ

© 2022 г. А. В. Назаров^{a, b, *}

^aНациональный Исследовательский Ядерный Университет, МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115487 Россия

^bИнститут теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Аликханова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,
Большая Черемушкинская ул., 25, Москва, 117218 Россия

*e-mail: avn46@mail.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 03.01.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Разработан математический аппарат для изучения взаимной диффузии в трехкомпонентных системах, используя теоретический подход, аналогичный ранее предложенному для описания взаимной диффузии в бинарных сплавах. Этот подход учитывает активную роль вакансий, равновесное распределение которых не предполагается, поэтому в уравнениях для потоков компонентов присутствуют вклады, обусловленные градиентом концентрации вакансий. Получены решения линеаризованной системы взаимосвязанных диффузионных уравнений для трех компонентов и вакансий. Установлено, что временные зависимости распределений концентраций компонентов в диффузионной зоне с точностью до слагаемых, имеющих более высокий порядок в разложении по концентрации вакансий, определяются двумя коэффициентами взаимной диффузии. Эти коэффициенты нелинейным образом зависят от концентраций компонентов и коэффициентов самодиффузии.

Ключевые слова: взаимная диффузия, многокомпонентные сплавы, “медленная” диффузия

DOI: 10.31857/S0015323022050102

ВВЕДЕНИЕ

Процессы взаимной диффузии в сплавах в большинстве случаев определяют кинетику фазовых превращений и формирование структуры и, в конечном итоге, свойства материалов [1–5]. Особый интерес представляют процессы взаимной диффузии [1–6], являющиеся основными в бинарных и многокомпонентных системах при наличии пространственной неоднородности химического состава. Взаимная диффузия лежит в основе таких важных технологических процессов, как гомогенизация сплавов, нанесение защитных покрытий на поверхности материалов, сварка, формирование структуры многофазных материалов, рост и растворение включений новых фаз и некоторых других. Последнее время уделяется много внимания высокоэнтропийным многокомпонентным сплавам [7–9] в связи с их некоторыми интересными свойствами и, в частности, стойкостью к облучению высокоэнергетическими частицами. Поэтому особый интерес многих исследователей связан с замедленной диффузией в таких сплавах и пониманием причин этого эффекта.

В этой работе подход, который был разработан для бинарных систем [10–16] и получил свое развитие в [17–22], обобщен на случай трехкомпонентных сплавов. Напомним, что в этом подходе в явном виде учитываются неравновесные вакансии, и выяснена их определяющая роль в выравнивании потоков компонентов. Линеаризация уравнений исходной системы, аналогичная проведенной ранее для описания диффузии в бинарном сплаве [4, 12, 13, 15], позволяет найти медленно меняющиеся со временем слагаемые в уравнениях для концентраций компонентов. Именно такие слагаемые дают основной вклад в распределение концентраций в диффузионной зоне.

В первом разделе статьи разработан математический аппарат, позволяющий после линеаризации системы диффузионных уравнений для трехкомпонентной системы, получить выражения для распределения концентраций вакансий и компонентов в диффузионной зоне. Во втором представлены выражения для коэффициентов, определяющих кинетику в таких системах, полученные для некоторых предельных случаев.

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ И РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ДИФFUЗИОННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ И ВАКАНСИЙ

Уравнения для потоков вакансий и атомов в тройной системе, полученные методом дырочно-го газа Гурова [4], если градиенты компонентов направлены вдоль оси X , имеют вид:

$$\mathbf{J} = -\frac{\gamma a^2}{\Omega} \left[(c_\alpha \Gamma_\alpha) \frac{\partial c_v}{\partial x} - c_v \Gamma_\alpha \frac{\partial c_\alpha}{\partial x} - c_v c_\alpha \frac{\partial \Gamma_\alpha}{\partial x} \right]; \quad (1)$$

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\gamma a^2}{\Omega} \left[c_v \Gamma_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \Gamma_i \frac{\partial c_v}{\partial x} - c_v c_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial x} \right], \quad (2)$$

где c_v – концентрация вакансий, c_i – концентрации компонентов $i = 1, 2, 3$, $\alpha = 1, 2, 3$, причем здесь и в дальнейшем по индексам, обозначенным греческими буквами и встречающимися дважды, происходит суммирование, Γ_i – вероятность обмена вакансии с атомом сорта i в единицу времени, a – постоянная решётки, γ – безразмерный множитель, зависящий от типа кристаллографической структуры и геометрии диффузионных скачков атомов в вакансию. Далее предполагается, что Γ_i не зависят от x и времени (t) для упрощения математических преобразований.

После подстановки выражений для потоков в уравнения непрерывности, получаем систему четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений. Решение такой системы позволяет определить отклонение концентрации вакансий от квазиравновесной и выяснить их активную роль при взаимной диффузии. Впервые такой подход был реализован для бинарных систем в нашей работе [10].

Линеаризуем систему уравнений так же, как это было сделано в случае описания взаимной диффузии в бинарных системах в работе [12], а именно, представим концентрации в виде суммы двух слагаемых:

$$\begin{aligned} c^i(x + \xi, t + \tau) &= c_i(x, t) + u^i(x, t, \xi, \tau), \\ c_v(x + \xi, t + \tau) &= c(x, t) + v(x, t, \xi, \tau), \end{aligned} \quad (3)$$

где $0 \leq \xi \leq l$, $\tau < t_1$.

Примером представления (3) может служить полный ряд Тейлора. Причем внутри интервала l нет стоков и источников для вакансий, но они могут находиться на его границах аналогично тому, как это было учтено в [12]. Поскольку уравнения для потоков (1), (2) были получены в предположении малости градиентов, всегда можно выбрать такой интервал l , чтобы выполнялись условия:

$$\frac{u_i}{c_i} \ll 1, \quad \frac{v}{c} \ll 1. \quad (4)$$

При этих условиях уравнения непрерывности внутри интервала будут справедливы не только

для потоков атомов, но и для вакансий. Подставив выражения для потоков (1) и (2) в уравнения непрерывности, получаем систему нелинейных диффузионных уравнений. После линеаризации уравнений этой системы с использованием представлений (3) и условий (4) аналогично тому, как это сделано в [12], получаем систему линеаризованных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^i}{\partial \tau} - D_i \frac{\partial^2 u^i}{\partial \xi^2} &= -Z_i c_i \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}; \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} - D_v \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} &= -D_\alpha \frac{\partial^2 u^\alpha}{\partial \xi^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $Z_i = \gamma a^2 \Gamma_i$, $D_i = Z_i c$, $D_v = Z_1 c_1 + Z_2 c_2 + Z_3 c_3$.

Решение каждого из уравнений (5) можно записать, используя функции Грина [23]:

$$\begin{aligned} G_i(\xi, \eta, \tau - \tau') &= \\ &= \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\lambda_n^2 D_i (\tau - \tau')) \sin(\lambda_n \xi) \sin(\lambda_n \eta) \end{aligned}$$

(детали см. [12]), и представить в виде рядов:

$$\begin{aligned} u^i &= \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n^i(\tau) \sin(\lambda_n \xi); \\ v &= \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n(\tau) \sin(\lambda_n \xi), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\lambda_n = \pi n / l$.

Используя ортогональность $\sin(\lambda_n \xi)$, таким же образом, как это сделано в [12], преобразуем систему (5) к системе интегральных уравнений, которая после применения преобразования Лапласа примет вид:

$$\Phi_n(p) = \Phi_n(p) \frac{1}{p + \lambda_n^2 D_v} + \frac{\lambda_n^2 D_\alpha \Phi_n^\alpha(p)}{p + \lambda_n^2 D_v}; \quad (7a)$$

$$\Phi_n^i(p) = \Phi_n^i(p) \frac{1}{p + \lambda_n^2 D_i} + \frac{\lambda_n^2 Z_i c_i \Phi_n(p)}{p + \lambda_n^2 D_i}, \quad (7b)$$

где

$$\Phi_n(p) = \Phi_n(0) + \frac{2\pi n D}{l^2} v_{0l}(p);$$

$$\Phi_n^i(p) = \Phi_n^i(0) + \frac{2\pi n D_i}{l^2} u_{0l}^i(p),$$

$v_{0l}(p)$ образ Лапласа функции, введенной для сокращения выражений функции от времени $v_{0l}(\tau) = v(0, \tau) - (-1)^n v(l, \tau)$, определяющей в решении диффузионного уравнения для вакансий вклад граничных условий первого рода, заданных на границах интервала l . Аналогично

для компонента i , $u_{0l}^i(p)$ образ Лапласа функции $u_{0l}^i(\tau) = u^i(0, \tau) - (-1)^n u^i(l, \tau)$.

Подставим $\varphi_n^i(p)$ в уравнение для $\varphi_n(p)$ и перенесем слагаемые, содержащие $\varphi_n(p)$, в левую часть, тогда

$$\varphi_n(p) \left(1 - \frac{\lambda_n^4 D_\alpha Z^\alpha c_\alpha}{p + \lambda_n^2 D_V p + \lambda_n^2 D_\alpha} \right) = F_n(p), \quad (8)$$

где

$$F_n(p) = \Phi_n(p) \frac{1}{p + \lambda_n^2 D_V} + \frac{\lambda_n^2 D_\alpha \Phi_n^\alpha(p)}{(p + \lambda_n^2 D_V)(p + \lambda_n^2 D_\alpha)}.$$

Преобразовав в уравнении (8) выражение в круглых скобках при $\varphi_n(p)$, получим в числителе полином четвертой степени:

$$p^4 + \lambda_n^2 (D_V + D_1 + D_2 + D_3) p^3 + \lambda_n^4 ((D_V - Z_1 c_1) D_1 + (D_V - Z_2 c_2) D_2 + (D_V - Z_3 c_3) D_3 + D_1 D_2 + D_2 D_3 + D_1 D_3) p^2 + \lambda_n^4 (Z_3 c_3 D_1 D_2 + Z_2 c_2 D_1 D_3 + Z_1 c_1 D_2 D_3 + D_1 D_2 D_3) p. \quad (9)$$

Корнями этого полинома будут

$$p_1 = 0$$

и корни кубического уравнения, решение которого проведено методом, изложенным в [24].

Выражения для корней этого уравнения с точностью до первого порядка по концентрации вакансий имеют вид:

$$p_2 = -\lambda_n^2 \hat{D}, \quad \hat{D} = D_V S_D, \quad S_D = 1 + c \frac{c_1 D_1^2 + c_2 D_2^2 + c_3 D_3^2}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3)^2} + \dots \quad (10)$$

Два других корня находятся при решении квадратного уравнения с коэффициентами:

$$B_q = -\frac{1}{D_V} ((D_V - Z_1 c_1) D_1 + (D_V - Z_2 c_2) D_2 + (D_V - Z_3 c_3) D_3), \quad C_q = \frac{D_1 D_2 D_3}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3) S_D},$$

и тогда:

$$p_3 = -\lambda_n^2 D^+, \quad D^+ = -B_q/2 + \left[(B_q/2)^2 - C_q \right]^{1/2}, \quad (11)$$

$$p_4 = -\lambda_n^2 D^-, \quad D^- = \frac{-B_q}{2} - \left[(B_q/2)^2 - C_q \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Для проверки корректности примененного метода решения кубического уравнения, уравнение (9) было решено численно при нескольких значениях концентрации вакансий и концентраций компонентов сплава. С точностью до концентрации вакансий величины D^+ и D^- совпали с рассчитанными по формулам (11) и (12).

Зная корни полинома (9), представим его в виде произведения многочленов первой степени и после несложных преобразований в (8) для $\varphi_n(p)$ получим:

$$\varphi_n(p) = F_n(p) \frac{(p + \lambda_n^2 D)(p + \lambda_n^2 D_1)(p + \lambda_n^2 D_2)(p + \lambda_n^2 D_3)}{p(p + \lambda_n^2 \hat{D})(p + \lambda_n^2 D^+)(p + \lambda_n^2 D^-)}. \quad (13)$$

Легко заметить, что $\varphi_n(p)$ не имеет полюсов в точках:

$$p = -\lambda_n^2 D_V, \quad p = -\lambda_n^2 D_i.$$

Т.е., так же как и в случае двухкомпонентной системы [12], все характерные времена релаксации заменяются новыми. Разложим дробь в (13) на элементарные, тогда $\varphi_n(p)$ примет вид:

$$\begin{aligned} \varphi_n(p) = & \Phi_n(p) \left[\hat{M}_V \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_V^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_V^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^1(p) \left[\hat{M}_1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_1^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + \right. \\ & \left. + M_1^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^2(p) \left[\hat{M}_2 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_2^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_2^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ & + \Phi_n^3(p) \left[\hat{M}_3 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_3^+ \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_3^- \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ & + \frac{D_1 D_2 D_3}{\hat{D} D^+ D^-} \left[\Phi_n(p) + \Phi_n^1(p) + \Phi_n^2(p) + \Phi_n^3(p) \right] \frac{1}{p}, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{M}_V &= \frac{(\hat{D} - D_1)(\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, & M_V^+ &= -\frac{(D^+ - D_1)(D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \\ M_V^- &= \frac{(D^- - D_1)(D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, & \hat{M}_1 &= -\frac{D_1(\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \\ M_1^+ &= \frac{D_1(D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, & M_1^- &= -\frac{D_1(D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \\ \hat{M}_2 &= -\frac{D_2(\hat{D} - D_1)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, & M_2^+ &= \frac{D_2(D^+ - D_1)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \\ M_2^- &= -\frac{D_2(D^- - D_1)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, & \hat{M}_3 &= -\frac{D_3(\hat{D} - D_1)(\hat{D} - D_2)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \\ M_3^+ &= \frac{D_3(D^+ - D_1)(D^+ - D_2)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, & M_3^- &= -\frac{D_3(D^- - D_1)(D^- - D_2)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}. \end{aligned}$$

Подставив (13) в (76) и также проведя разложение дробей на элементарные, получим:

$$\begin{aligned} \Phi_n^1(p) &= \Phi_n(p) \left[\hat{M}_V^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_V^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_V^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \Phi_n^1(p) \left[\hat{M}_1^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + \right. \\ &+ M_1^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_1^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \left. \right] + \Phi_n^2(p) \left[\hat{M}_2^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_2^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_2^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ &+ \Phi_n^3(p) \left[\hat{M}_3^1 \frac{1}{p + \lambda_n^2 \hat{D}} + M_3^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_3^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ &+ \frac{z_1 c_1 D_2 D_3}{\hat{D} D^+ D^-} \left[\Phi_n(p) + \Phi_n^1(p) + \Phi_n^2(p) + \Phi_n^3(p) \right] \frac{1}{p}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{M}_V^1 &= -\frac{z_1 c_1 (\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, & M_V^{1+} &= \frac{z_1 c_1 (D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, \\ M_V^{1-} &= -\frac{z_1 c_1 (D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, & \hat{M}_1^1 &= \frac{D_1 z_1 c_1 (\hat{D} - D_2)(\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)(\hat{D} - D_1)}, \\ M_1^{1+} &= -\frac{D_1 z_1 c_1 (D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)(D^+ - D_1)}, \\ M_1^{1-} &= \frac{D_1 z_1 c_1 (D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)(D^- - D_1)}, & \hat{M}_2^1 &= \frac{D_2 z_1 c_1 (\hat{D} - D_3)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, \\ M_2^{1+} &= -\frac{D_2 z_1 c_1 (D^+ - D_3)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, & M_2^{1-} &= \frac{D_2 z_1 c_1 (D^- - D_3)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}, \\ \hat{M}_3^1 &= \frac{D_3 z_1 c_1 (\hat{D} - D_2)}{\hat{D}(\hat{D} - D^+)(\hat{D} - D^-)}, & M_3^{1+} &= -\frac{D_3 z_1 c_1 (D^+ - D_2)}{D^+(\hat{D} - D^+)(D^+ - D^-)}, & M_3^{1-} &= \frac{D_3 z_1 c_1 (D^- - D_2)}{D^-(\hat{D} - D^-)(D^+ - D^-)}. \end{aligned}$$

Чтобы получить выражение для $\varphi_n^2(p)$ достаточно в $\varphi_n^1(p)$ сделать замену индексов $1 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 1$; а для $\varphi_n^3(p)$ соответственно $1 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 1$.

Используя связь корней кубического уравнения с его коэффициентами, нетрудно убедиться, что

$$\varphi_n(p) + \varphi_n^1(p) + \varphi_n^2(p) + \varphi_n^3(p) = [\Phi_n(p) + \Phi_n^1(p) + \Phi_n^2(p) + \Phi_n^3(p)] \frac{1}{p}, \quad (16)$$

а из очевидного условия сохранения числа узлов следует равенство нулю суммы, стоящей в квадратных скобках (аналогичное условие накладывалось на граничные и начальные условия в бинарной системе (см. [12])).

$\varphi_n(\tau)$ и $\varphi_n^i(\tau)$ можно представить в виде суммы быстро и медленно меняющихся членов. Однако, если в двухкомпонентной системе было одно "большое" характерное время релаксации $\tilde{\tau}$, то в трёхкомпонентной системе их два:

$$\tau^+ \equiv \frac{1}{\lambda_n^2 D^+} \quad \text{и} \quad \tau^- \equiv \frac{1}{\lambda_n^2 D^-}. \quad (17)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ выражений (15) показывает, что слагаемые, связанные с первой строкой матрицы $\mathbf{M1}$, имеющие нулевой порядок в разложении по концентрации вакансий, дают малый вклад в концентрацию c_1 , так как зависят от начальных и граничных значений концентрации вакансий, малых по отношению к концентрациям компонентов. Кроме того, оставшиеся компоненты левого столбца матрицы, определяющие вклад быстро меняющихся слагаемых, имеют первый порядок по концентра-

ции вакансий. Поэтому, основной вклад в $\varphi_n^1(\tau)$ и соответственно в концентрацию первого компонента дают только медленно меняющиеся члены, и изменение со временем концентраций компонентов сплава определяется двумя коэффициентами D^+ и D^- . Причем, вид концентрационных кривых зависит не только от них, но и от 6 оставшихся элементов матрицы $\mathbf{M1}$ (см. (15)). Отметим также, что поскольку стоки и источники вакансий могут находиться на границах некоторых из интервалов l и определять граничные условия для слагаемых, связанных с первой строкой матрицы $\mathbf{M1}$, их вклад в концентрации компонентов будет очень мал по причинам, указанным выше.

Изменение концентраций компонентов со временем (15) сложным образом зависит от концентрации третьего, даже если его исходное распределение однородно ($\Phi_n^3(p) = 0$). И следует отметить, что если исходное распределение третьего компонента однородно ($\Phi_n^3(p) = 0$), то оно будет активно изменяться со временем из-за диффузии первого и второго компонентов.

Рассмотрим несколько предельных случаев для полученных выражений (15):

- $c_3 \ll 1$.

Для определенности будем считать, что

$$D_1 > D_2 > D_3.$$

Выражение, стоящее под корнем в D^+ или D^- (см. (11), (12)), можно записать в несколько ином виде и в разложении по степеням c_3 ограничиться первым членом. Для этого необходимо выполнение условия

$$\frac{c_3 Z_3 (D_1 - D_2) [c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)]}{[c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)]^2} = c_3 R \ll 1, \quad (18)$$

которое, по-видимому, соблюдается при $D_1 > D_2 > D_3$. Учитывая условие (18), имеем

$$\frac{c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)}{2D_V} (1 + 2c_3 R)^{1/2} \approx \frac{c_2 Z_2 (D_1 - D_3) - c_1 Z_1 (D_2 - D_3)}{2D_V} (1 + c_3 R).$$

Тогда

$$D^+ = \tilde{D}_{12} \left(1 + c_3 D_3 \frac{c_1 c_2 (D_1 - D_2)^2}{(D_1 c_1 + D_2 c_2) [D_2 c_2 (D_1 - D_3) + D_1 c_1 (D_2 - D_3)]} \right), \quad (19)$$

$$D^- = D_3 \left(1 + c_3 \frac{(D_1 - D_3)(D_2 - D_3)}{[D_2 c_2 (D_1 - D_3) + D_1 c_1 (D_2 - D_3)]} \right), \quad (20)$$

где \tilde{D}_{12} – коэффициент взаимной диффузии в двух-компонентной системе, состоящей из компонентов 1 и 2.

Очевидно, что при $c_3 = 0$, $D^+ = \tilde{D}_{12}$, $D^- = D_3$.

2. Если $D_3 = D_2$, то не трудно убедиться, что

$$D^+ = \frac{D_1 D_2}{D_1 c_1 + (c_2 + c_3) D_2}, \quad D^- = D_2 = D_3.$$

3. Диффузия изотопов в сплаве

$$c_3 \ll 1, \quad \alpha = \frac{D_2}{D_3} - 1, \quad \alpha \ll 1. \quad (21)$$

В этом случае

$$D^+ = \tilde{D}_{12} \left(1 + c_3 \frac{c_1 (D_1 - D_2)}{D_1 c_1 + D_2 c_2} - c_3 \alpha \frac{c_1^2 D_2}{c_2 (D_1 c_1 + D_2 c_2)} \right), \quad (22)$$

$$D^- = D_3 \left(1 + c_3 \frac{\alpha}{c_2} \right). \quad (23)$$

Если в выражениях $\Phi_n^i(p)$ ограничиться медленно меняющимися слагаемыми и первыми исчезающими членами ряда по c, c_3 и α , то в $\Phi_n^1(p)$ и в $\Phi_n^3(p)$ элементы матрицы **M1** примут вид:

$$M_1^{1+} = -\frac{D_1 z_1 c_1 (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} D (\tilde{D}_{12} - D_1)}, \quad M_1^{1-} = c_3 \alpha^2 \frac{c_1 D_1^2}{c_2^2 (D_1 - D_2)};$$

$$M_2^{1+} = -\frac{D_2 z_1 c_1}{\tilde{D}_{12} D}, \quad M_2^{1-} = c_3 \alpha \frac{c_1 D_1}{c_2^2 (D_1 - D_2)}; \quad (24)$$

$$M_3^{1+} = -\frac{D_3 z_1 c_1 (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} z_2 c_2 (D_1 - D_2)}, \quad M_3^{1-} = \alpha \frac{D_1 c_1}{c_2 (D_1 - D_2)};$$

$$M_1^{3+} = -c_3 \frac{D_1 (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} c_2 (D_1 - D_2)}, \quad M_1^{3-} = c_3 \alpha \frac{D_1}{c_2 (D_1 - D_2)};$$

$$M_2^{3+} = -c_3 \frac{D_2 (\tilde{D}_{12} - D_1)}{\tilde{D}_{12} c_2 (D_1 - D_2)}, \quad M_2^{3-} = -\frac{c_3}{c_2}; \quad (25)$$

$$M_3^{3+} = c_3 \frac{D_2 (\tilde{D}_{12} - D_1) (\tilde{D}_{12} - D_2)}{\tilde{D}_{12} c_2 (D_1 - D_{12})^2}, \quad M_3^{3-} = 1.$$

Отметим, что в этом случае D^- очень мало меняется с концентрацией, так как в (23) c_3 умножается на малый параметр α . Отсюда следует, что если распределение первого и второго элемента однородно $\Phi_n^1(p) = 0$, $\Phi_n^2(p) = -\Phi_n^3(p)$, то диффузия третьего компонента будет определяться коэффициентом D^- , практически совпадающим с коэффициентом самодиффузии D_3 этого изотопа и отлича-

ющимся от D_2 только на множитель близкий для металлов к единице, определяющий величину изотопического эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан математический аппарат, позволивший обобщить подход альтернативной теории взаимной диффузии на случай трех-компонентных систем. В результате применения этого аппарата показано, что временные изменения концентраций в диффузионной зоне определяются тремя коэффициентами, и установлена функциональная связь между этими коэффициентами и коэффициентами самодиффузии и концентрациями компонентов в сплаве. Причем наибольший из коэффициентов, определяющий быстро протекающие процессы, есть не что иное как перенормированный коэффициент диффузии вакансий и очень мало отличается от последнего (10). Два других ответственны за медленно протекающие процессы, и, в частности, за перераспределение компонентов сплава в диффузионной зоне, а также за кинетику любых диффузионных превращений в таких системах. Как следует из полученных уравнений (11) и (12), упомянутые коэффициенты нелинейным образом зависят от концентраций и коэффициентов самодиффузии, и эти коэффициенты качественно отличаются от аналогичных характеристик, приводимых в работах, обобщающих подход Даркена [4]. Указанное различие обусловлено учетом в исходной системе четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений возможности отклонения концентрации вакансий от квазиравновесной. А полученные решения этих уравнений свидетельствуют об активной роли неравновесных вакансий в исследуемом процессе взаимной диффузии.

В следующей работе, являющейся естественным продолжением этой, на основании полученных выражений разработаны программы, и проведены иллюстративные расчеты зависимостей коэффициентов взаимной диффузии и элементов матриц **M** от коэффициентов самодиффузии и концентраций компонентов, а также проанализированы отличия упомянутых зависимостей от предсказаний теорий, обобщающих подход Даркена и возможные причины замедления диффузии в сплавах эквиатомного состава.

Автор хотел бы отметить финансовую поддержку Национального исследовательского ядерного университета МИФИ “Проект академического превосходства” (Контракт № 02.а03.21.0005), и поблагодарить А.М. Гусака и А.А. Михеева за многочисленные обсуждения теории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shewmon P.G.* Diffusion in Solids. Warrendale, PA, McGraw-Hill Book Comp., 1989. 244 p.
2. *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.
3. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
4. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
5. *Mehrer H.* Diffusion in solids – Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Textbook, Springer Series in Solid-State Sciences V. 155, Springer-Verlag, Berlin Helderberg, 2007. 651 p.
6. *Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V.* Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Springer, Cham, Heidelberg, N.Y., Dordrecht, London, 2014. 530 p.
7. *Axel van de Walle, Mark Asta* High-throughput calculations in the context of alloy design // MRS Bulletin. 2019. V. 44. № 4. P. 252–256.
8. *Divinski S.V., Pokoev A., Eesakiraja N., Paul A.* A mystery of ‘sluggish diffusion’ in high-entropy alloys: the truth or a myth? // Diffusion Foundations. 2018. V. 17. P. 69–104.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.17.69>
9. *Osetsky Y.N., Beland L.K., Barashev A.V., Zhang Yanwen.* On the existence and origin of sluggish diffusion in chemically disordered concentrated alloys // Current Opinion in Solid State & Materials Science. 2018. V. 22. № 3. P. 65–74.
10. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Микроскопическая теория взаимной диффузии в бинарной системе с неравновесными вакансиями // ФММ. 1972. Т. 34. № 5. С. 936–941.
11. *Назаров А.В.* Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Киркендалла // ФММ. 1973. Т. 35. № 3. С. 645–649.
12. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Концентрация вакансий при взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 37. № 3. С. 496–503.
13. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии // ФММ. 1974. Т. 38. № 3. С. 486–492.
14. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Эффект Киркендалла // ФММ. 1974. Т. 38. № 4. С. 689–695.
15. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии // ФММ. 1978. Т. 45. № 4. С. 885–887.
16. *Мусин К.С., Назаров А.В., Гуров К.П.* Влияние упорядочения на взаимную диффузию в бинарных сплавах // ФММ. 1987. Т. 63. № 2. С. 267–277.
17. *Гуров К.П., Гусак А.М.* Взаимная диффузия во внешнем электрическом поле с учетом неравновесных вакансий // ФММ. 1981. Т. 52. № 3. С. 603–611.
18. *Жданов Г.С., Гуров К.П., Крюкова Т.В.* Описание релаксационного процесса для неравновесных вакансий, созданных облучением // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 1986. Т. 27. № 5. С. 83–85.
19. *Nazarov A.V., Mikheev A.A.* Effect of Elastic Stress Field on Diffusion // Defect and Dif-fusion Forum. 1997. V. 143–147. P. 177–185.
20. *Гапонцев В.Л., Кесарев А.Г., Кондратьев В.В.* Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. I. Стадия формирования концентрационной неоднородности вблизи границ зерен // ФММ. 2002. Т. 94. № 3. С. 5–10.
21. *Gusak A.M., Lyashenko Yu.A., Kornienko S., Pasichnyy M., Shirinyan A., Zaporozhets T.V.* Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems. Weinheim, John Wiley & Sons, 2010. 476 p.
22. *Назаров А.В.* Метод дырочного газа К.П. Гурова и альтернативная теория взаимной диффузии // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 2. С. 48–62.
23. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 736 с.
24. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1970. 780 с.