

ТЕОРИЯ
МЕТАЛЛОВ

УДК 539.219.3

К ТЕОРИИ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ.
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА

© 2022 г. Г. В. Сергеев^а, В. А. Макарова^а, Р. З. Кахидзе^а, А. В. Назаров^{а, б, *}

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

^бИнститут теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова 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 11.01.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2022 г.

Проведены иллюстративные расчеты концентрационных зависимостей коэффициентов взаимной диффузии и коэффициентов, определяющих вклады начальных и граничных условий для различных компонентов сплава в распределение концентраций в диффузионной зоне. Проведенный анализ упомянутых зависимостей показывает, что кинетика перераспределения компонентов определяется главным образом медленно диффундирующим компонентом, что отличает результаты развиваемого подхода от предсказаний теорий обобщающих подход Даркена.

Ключевые слова: взаимная диффузия, многокомпонентные сплавы, теория, коэффициенты взаимной диффузии, “замедленная” диффузия

DOI: 10.31857/S0015323022050151

ВВЕДЕНИЕ

Большинство применяемых в промышленности сплавов имеют многокомпонентный состав и многофазную структуру. Прогнозирование формирования структуры при изготовлении изделий из сплавов и ее деградации в условиях эксплуатации возможно только при адекватном понимании и умении описывать диффузионные процессы в таких системах [1–6]. Однако особенности диффузии в многокомпонентных сплавах не до конца ясны, и не всегда понятны причины этих особенностей [7–9]. В частности, это касается замедленной диффузии в высокоэнтропийных сплавах [9].

В работе [10] подход, который ранее был развит для бинарных систем [11–19], обобщен на случай трехкомпонентных сплавов, разработан его математический аппарат, получены выражения для коэффициентов взаимной диффузии и коэффициентов, определяющих вклады начальных и граничных условий для различных компонентов сплава в распределение концентраций в диффузионной зоне.

В предлагаемой вниманию работе проведены расчеты концентрационных зависимостей упомянутых коэффициентов, построены иллюстрирующие эти зависимости графики, и на основе результатов проведен анализ особенностей вза-

имной диффузии в трехкомпонентных сплавах и возможные причины замедления диффузии в таких системах.

РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ
ДИФФУЗИОННЫХ УРАВНЕНИЙ
ДЛЯ ТРЕХ КОМПОНЕНТОВ
И ВАКАНСИЙ [10]

В работе [10] в качестве базовых были использованы уравнения для потоков вакансий и атомов в тройной системе, полученные методом дырочного газа Гурова [3, 4]. После подстановки выражений для потоков в уравнения непрерывности, получена система четырех нелинейных взаимосвязанных уравнений, которая линеаризована аналогично тому, как это было сделано в случае описания взаимной диффузии в бинарных системах в работе [13]. При этом использовали условие малости градиентов концентраций, т.к. уравнения для потоков были получены в [3, 4] с применением таких же условий, и представление концентраций в виде суммы двух слагаемых:

$$\begin{aligned} c^i(x + \xi, t + \tau) &= c_i(x, t) + u^i(x, t, \xi, \tau), \\ c_v(x + \xi, t + \tau) &= c(x, t) + v(x, t, \xi, \tau), \end{aligned} \quad (1)$$

где c_v – концентрация вакансий, c_i – концентрации компонентов $i = 1, 2, 3, 0 \leq \xi \leq l, \tau < t$.

Систему линеаризованных уравнений для u^i и v (см. (5) в [10]) решали, используя функции Грина для параболических уравнений [20], что позволило записать искомые функции в виде рядов (дetailed см. [13]):

$$u^i = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n^i(\tau) \sin(\lambda_n \xi); \quad v = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(\tau) \sin(\lambda_n \xi), \quad (2)$$

где $\lambda_n = \pi n/l$.

Используя ортогональность $\sin(\lambda_n \xi)$, систему диффузионных уравнений в [10] преобразовали к системе интегральных уравнений для $\varphi_n^i(\tau)$ и $\varphi_n(\tau)$. Эта система уравнений решена с помощью преобразования Лапласа. Получающееся при решении характеристическое уравнение ((9) в [10]) имеет корни, которые определяют зависимость концентраций компонентов сплава и вакансий от времени. Причем распределение концентраций компонентов сплава в диффузионной зоне с точностью до членов более высокого порядка по концентрации вакансий определяются двумя коэффициентами взаимной диффузии, которые являются корнями квадратного уравнения с коэффициентами:

$$B_q = -\frac{(c_2 D_2 + c_3 D_3) D_1 + (c_1 D_1 + c_3 D_3) D_2}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3)} - \frac{(c_1 D_1 + c_2 D_2) D_3}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3)}, \quad (3)$$

$$C_q = \frac{D_1 D_2 D_3}{(c_1 D_1 + c_2 D_2 + c_3 D_3) S_D}.$$

Тогда формулы для этих корней имеют вид:

$$p_3 = -\lambda_n^2 D^+, \quad D^+ = \frac{-B_q}{2} + \left[\left(\frac{B_q}{2} \right)^2 - C_q \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (4)$$

$$p_4 = -\lambda_n^2 D^-, \quad D^- = \frac{-B_q}{2} - \left[\left(\frac{B_q}{2} \right)^2 - C_q \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где D_1, D_2, D_3 – коэффициенты самодиффузии, а $\varphi_n^i(p)$ с такой же точностью определяется выражением:

$$\begin{aligned} \varphi_n^1(p) = & \Phi_n^1(p) \left[M_1^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_1^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ & + \Phi_n^2(p) \left[M_2^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_2^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right] + \\ & + \Phi_n^3(p) \left[M_3^{1+} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^+} + M_3^{1-} \frac{1}{p + \lambda_n^2 D^-} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$M_1^{1+} = -\frac{D_1 z_1 c_1 (D^+ - D_2)(D^+ - D_3)}{D^+ (\hat{D} - D^+) (D^+ - D^-) (D^+ - D_1)},$$

$$M_1^{1-} = \frac{D_1 z_1 c_1 (D^- - D_2)(D^- - D_3)}{D^- (\hat{D} - D^-) (D^+ - D^-) (D^- - D_1)},$$

$$M_2^{1+} = -\frac{D_2 z_1 c_1 (D^+ - D_3)}{D^+ (\hat{D} - D^+) (D^+ - D^-)},$$

$$M_2^{1-} = \frac{D_2 z_1 c_1 (D^- - D_3)}{D^- (\hat{D} - D^-) (D^+ - D^-)},$$

$$M_3^{1+} = -\frac{D_3 z_1 c_1 (D^+ - D_2)}{D^+ (\hat{D} - D^+) (D^+ - D^-)},$$

$$M_3^{1-} = \frac{D_3 z_1 c_1 (D^- - D_2)}{D^- (\hat{D} - D^-) (D^+ - D^-)}.$$

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

$u_{0l}^i(p)$ – образ Лапласа функции

$$u_{0l}^i(\tau) = u^i(0, \tau) - (-1)^n u^i(l, \tau),$$

определяющей в решении диффузионного уравнения для компонента i вклад граничных условий первого рода, заданных на границах интервала l .

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 $1 \rightarrow 3; 3 \rightarrow 2; 2 \rightarrow 1$.

Таким образом, 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 **M1** (см. (6)).

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ D^+ И D^- И ЭЛЕМЕНТОВ МАТРИЦЫ **M1**

Коэффициенты D^+ и D^- и элементы матрицы **M1** (6) имеют сложную зависимость от концентраций компонентов сплава, поэтому были проведены иллюстративные расчеты таких зависимостей, и построены графики при некоторых значениях коэффициентов D_i , которые для простоты предполагались не зависящими от концентраций величинами, что нередко используется во многих теоретических работах. Так, на рис. 1 и 2 приведены зависимости D^+ и D^- при различных соотношении между коэффициентами D_1, D_2, D_3 .

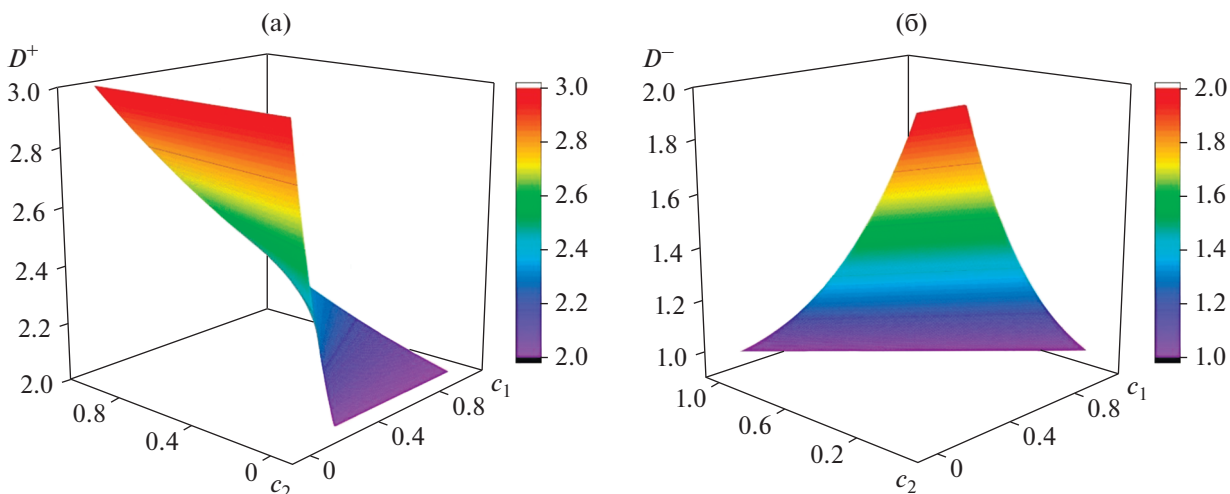


Рис. 1. Зависимость коэффициентов D^+ (а) и D^- (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 3 : 2 : 1. Результаты для эквиатомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$), $D^+ = 2.434$, $D^- = 1.232$.

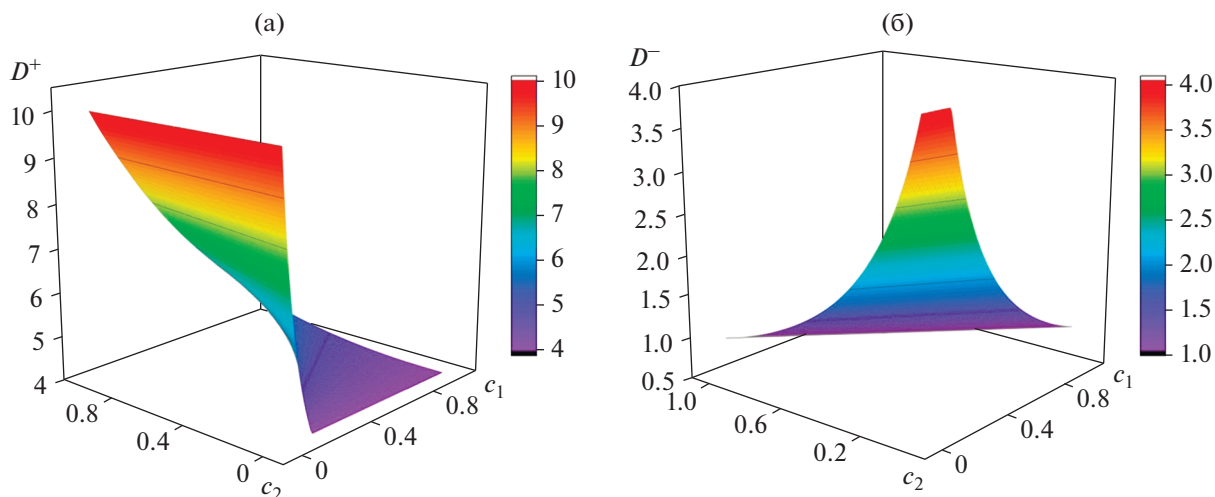


Рис. 2. Зависимость коэффициентов D^+ (а) и D^- (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 10 : 4 : 1. Для эквиатомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$), $D^+ = 5.827$, $D^- = 1.373$.

Из результатов, приведенных на рис. 1, 2, следует, что при различных значениях концентраций D^+ изменяется в интервале от величины среднего из коэффициентов самодиффузии до значения наибольшего из коэффициентов, а D^- в интервале от значения наименьшего из коэффициентов самодиффузии до величины среднего из коэффициентов самодиффузии. Т.е. слагаемые, расположенные в правом столбце уравнения (6), являются наиболее медленно меняющимися со временем. Кроме того, эти коэффициенты имеют существенно меньшие значения, чем при любых, но линейных зависимостях диагональных коэффициентов, как например в теориях, являющихся обобщения-

ми даркеновского подхода на трехкомпонентные системы [4]. Причем, эти отклонения проявляются максимальным образом при эквиатомном составе сплава.

Для более детального анализа полученных зависимостей коэффициентов D^+ и D^- были рассчитаны их величины при постоянной концентрации одного из компонентов. Результаты приведены на рис. 3.

Все полученные выражения: $\varphi_n^i(p)$, имеют такую же структуру, как и в случае двухкомпонентной системы (см. [13]). Однако, коэффициенты, которые стоят при функциях от p , определяющих

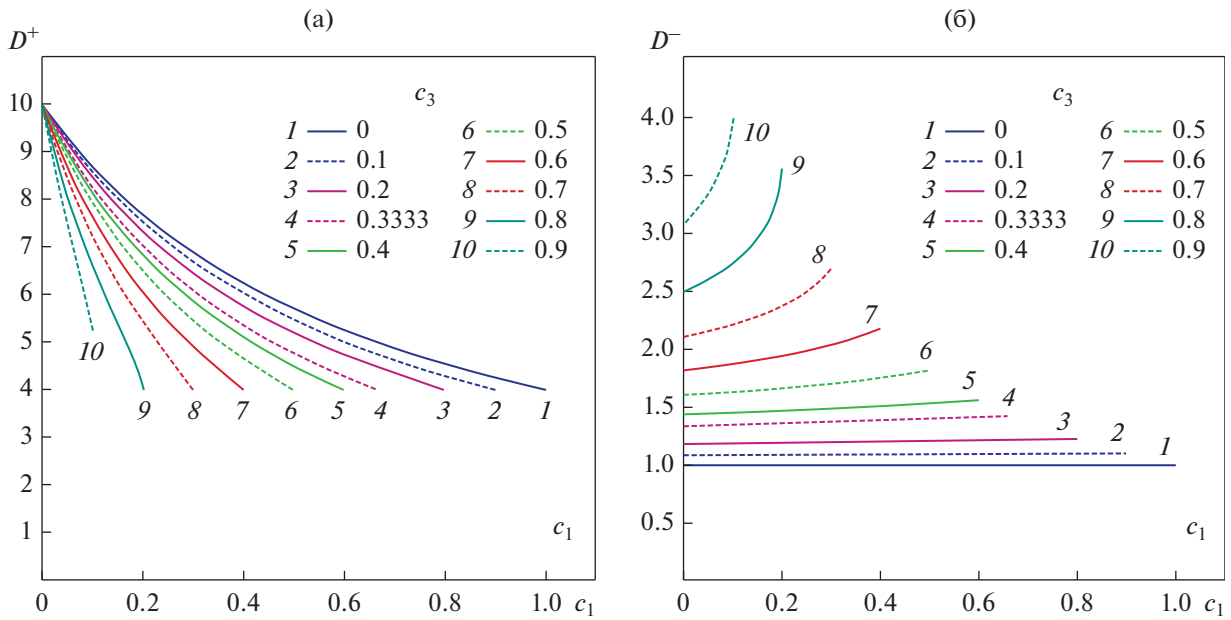


Рис. 3. Зависимость коэффициентов D^+ и D^- от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 10 : 4 : 1 при различных постоянных значениях компонента c_3 .

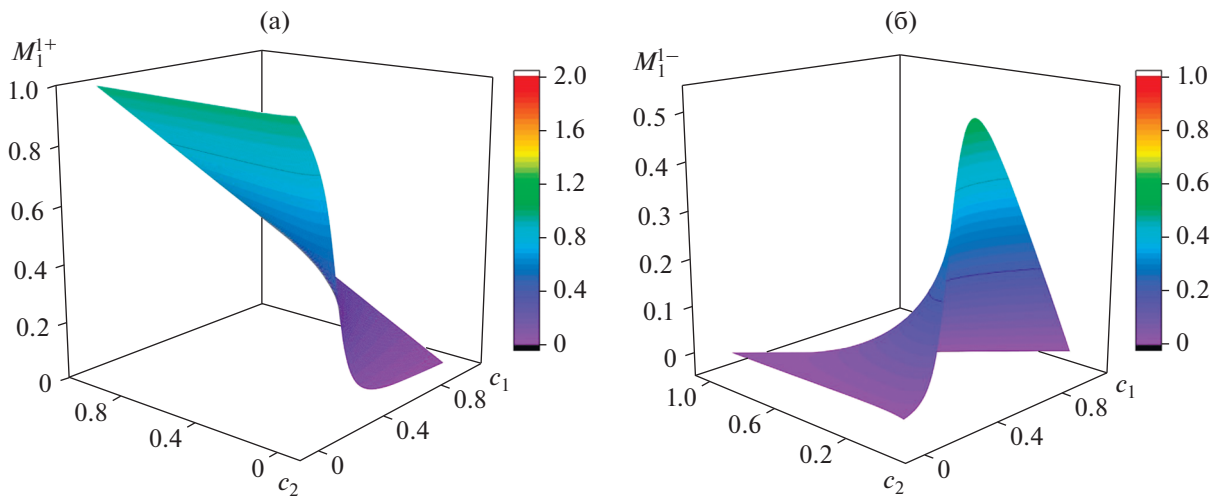


Рис. 4. Зависимость коэффициентов M_1^{1+} (а) и M_1^{1-} (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 3 : 2 : 1. Для эквипомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$), $M_1^{1+} = 0.564$, $M_1^{1-} = 0.102$.

временную зависимость, имеют гораздо более сложный вид и их не удастся выразить через D_i, D_j так, чтобы получились обозримые выражения. Поэтому далее на рис. 4–7 представлены графики, иллюстрирующие зависимость элементов матрицы $\mathbf{M1}$ от концентраций при тех же соотношениях между коэффициентами самодиффузии что и ранее. Причем приводятся графики только для элементов матриц, имеющих старший порядок по концентрации вакансий. Вначале на рис. 4 и

рис. 6 представлены графики для элементов матрицы $\mathbf{M1}$ (6), определяющих вклад в зависимость концентрации первого компонента в диффузионной зоне от координат и времени слагаемых, определяемых начальными и граничными условиями для первого компонента (см. (6)), а затем (рис. 5, 7) для второго.

Следует отметить, что коэффициенты имеют одинаковый порядок величин. Причем, в некоторой области изменения концентраций элементы

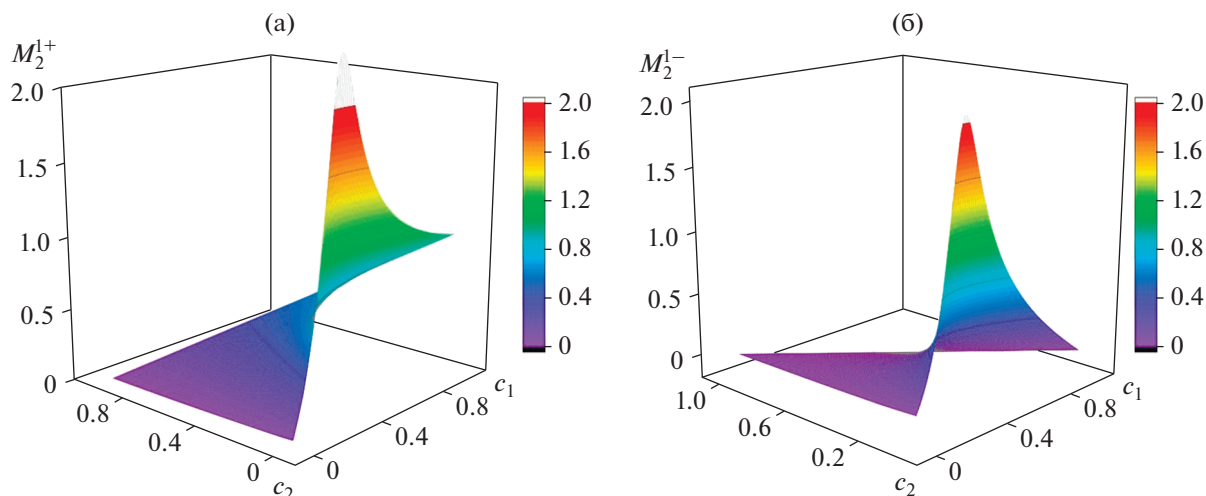


Рис. 5. Зависимость коэффициентов M_2^{1+} (а) и M_2^{1-} (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 3 : 2 : 1. Для эквипотомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$) $M_2^{1+} = 0.490$, $M_2^{1-} = 0.156$.

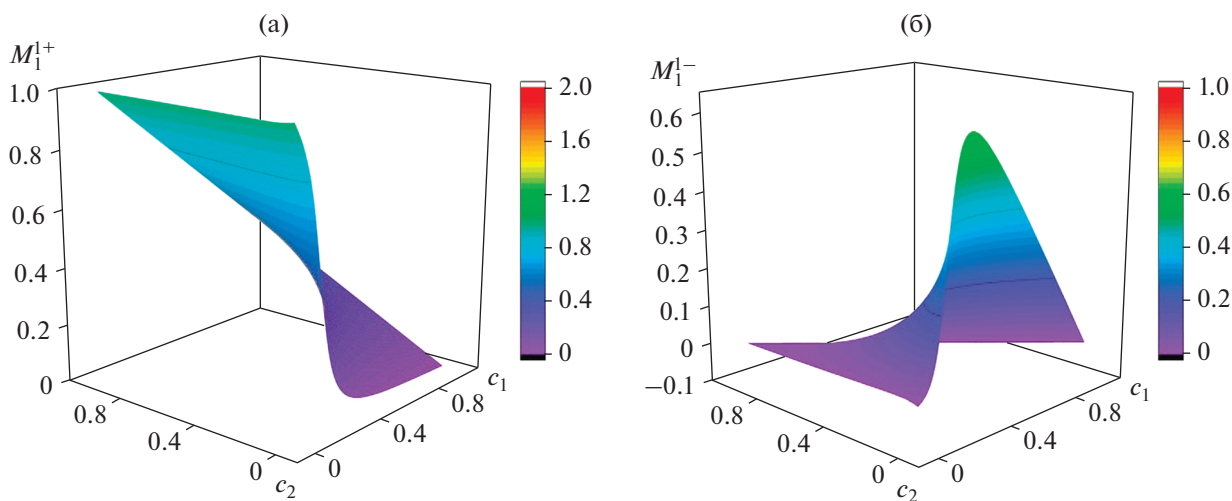


Рис. 6. Зависимость коэффициентов M_1^{1+} (а) и M_1^{1-} (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 10 : 4 : 1. Для эквипотомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$) $M_1^{1+} = 0.543$, $M_1^{1-} = 0.124$.

правого столбца матрицы **M1** (6), определяющие вклад медленно меняющихся слагаемых (зависящих от D^-), имеют значения превышающие величины элементов среднего столбца этой матрицы (зависящих от D^+). Т.е. в этой области концентраций будет преобладать медленное изменение концентрации первого компонента и других со временем.

На рис. 6, 7 приведены зависимости аналогичных элементов матрицы для другого соотношения коэффициентов самодиффузии.

Из приведенных данных видно, что они имеют очень близкий характер и несколько различаются количественно, но не качественно. Дополнительно проведены расчеты D^+ и D^- при двух соотношениях между коэффициентами самодиффузии таких, что их средние значения совпадают (рис. 8 и 9).

Анализ приведенных на этих рисунках результатов показывает, что чем больше различие коэффициентов самодиффузии в системе при их одинаковом среднем значении, тем меньше величина коэффициента D^- , и тем более выраженными будут эффекты замедления взаимной диффузии

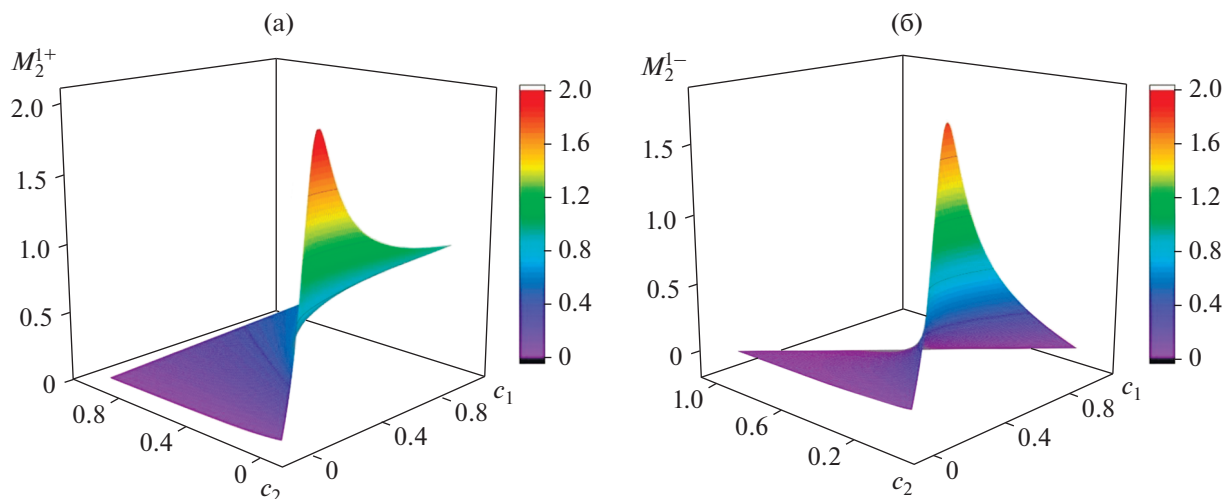


Рис. 7. Зависимость коэффициентов M_2^{1+} (а) и M_2^{1-} (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 10 : 4 : 1. Для эквиатомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$), $M_2^{1+} = 0.496$, $M_2^{1-} = 0.163$.

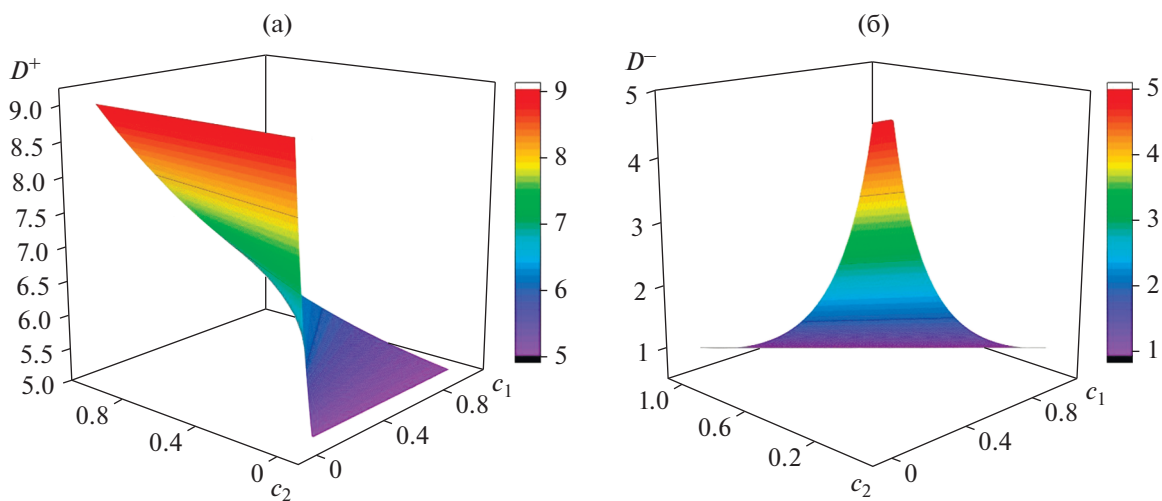


Рис. 8. Зависимость коэффициентов D^+ (а) и D^- (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 9 : 5 : 1. Для эквиатомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$), $D^+ = 6.477$, $D^- = 1.389$.

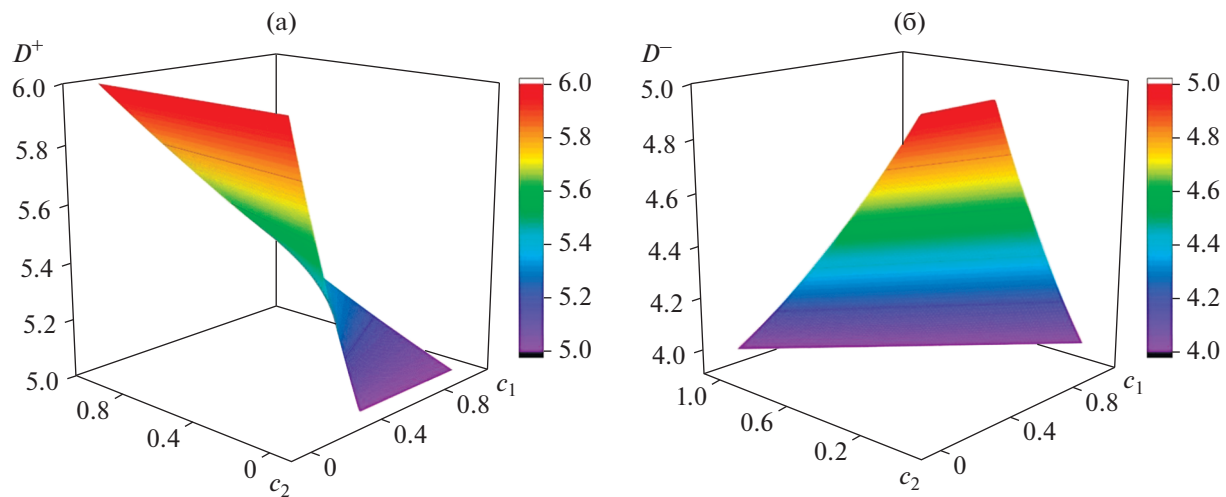


Рис. 9. Зависимость коэффициентов D^+ (а) и D^- (б) от концентраций при соотношении коэффициентов самодиффузии $D_1 : D_2 : D_3$ как 6 : 5 : 4. Для эквиатомного состава ($c_1 = c_2 = c_3 = 1/3$), $D^+ = 5.515$, $D^- = 4.352$.

при эквиатомном составе сплава и ряде других составов. Кроме того, вклад таких слагаемых при указанных условиях будет также больше, что следует из величин компонент матрицы M .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в работе изучены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, ответственных за перераспределение компонентов сплава в диффузионной зоне, а также за кинетику любых диффузионных превращений в таких системах. Как следует из полученных ранее уравнений, а также из приведенных на рисунках иллюстраций, упомянутые коэффициенты нелинейным образом зависят от концентраций и коэффициентов самодиффузии. Причем больший из этих коэффициентов может принимать значения в интервале от среднего коэффициента самодиффузии, до максимального, а меньший – от наименьшего до среднего. Предварительные результаты свидетельствуют, что в трехкомпонентном сплаве взаимная диффузия будет происходить медленнее по сравнению с предсказаниями теорий, обобщающих подход Даркена [4], и в наибольшей степени это различие будет проявляться для сплавов эквиатомного состава и при увеличении отличия между коэффициентами самодиффузии. Другими словами, следует ожидать, что замедленная диффузия ‘sluggish diffusion’ будет наблюдаться в тех сплавах, где максимальный и минимальный коэффициенты самодиффузии различаются в пять раз (приблизительно) и более.

Авторы хотели бы отметить финансовую поддержку Национального исследовательского ядерного университета МИФИ “Проект академического превосходства” (Контракт № 02.а03.21.0005).

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 Heidelberg, 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. V. 44, Issue 4. Apr-2019. P. 252–256.
8. *George E.P., Raabe D., Ritchie R.O.* High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. V. 4. 2019. P. 515–534.
9. *Divinski S.V., Pokoev A., Eesakkiraja 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>
10. *Назаров А.В.* К теории взаимной диффузии в трехкомпонентных сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 5. С. 1–7.
11. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Микроскопическая теория взаимной диффузии в бинарной системе с неравновесными вакансиями // ФММ. 1972. Т. 34. № 5. С. 936–941.
12. *Назаров А.В.* Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Киркендалла // ФММ. 1973. Т. 35. № 3. С. 645–649.
13. *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.
14. *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.
15. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Эффект Киркендалла // ФММ. 1974. Т. 38. № 4. С. 689–695.
16. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии // ФММ. 1978. Т. 45. № 4. С. 885–887.
17. *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.
18. *Nazarov A.V., Mikheev A.A.* Effect of Elastic Stress Field on Diffusion // Defect and Diffusion Forum. 1997. V. 143–147. P. 177–185.
19. *Назаров А.В.* Метод дырочного газа К.П. Гурова и альтернативная теория взаимной диффузии // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 2. С. 48–62.
20. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 736 с.