

01;03;05;12

Взаимная диффузия в конденсированных растворах

© С.В. Терехов

Донецкий национальный технический университет,
83000 Донецк, Украина
e-mail: math@dgtu.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 31 января 2006 г. В окончательной редакции 23 января 2007 г.)

Исследованы выражения для коэффициента взаимной диффузии компонентов в бинарном конденсированном сплаве при отсутствии вакансий и матрица коэффициентов диффузии для аналогичного сплава с равновесными и неравновесными вакансиями. Показано, что в первом случае появление метастабильных состояний возможно, когда энергия смешения положительна. Во втором случае при определенных условиях могут реализовываться замкнутые спинодали. В двойных системах с постоянной плотностью частиц, имеющих близкие атомные объемы, наблюдается стационарное неравновесное распределение вакансий, что может приводить к возникновению вакансионных „каналов“, по которым диффузия атомов может происходить значительно быстрее, чем по основной решетке.

PACS: 66.10.Cb, 66.30.-h, 66.30.Dn, 66.30.Ny

Введение

Взаимная диффузия в конденсированных растворах играет важную роль при формировании зародышей новой фазы [1], распаде твердых растворов [2,3], структурообразовании в результате пластической деформации [4–6], в процессах, протекающих на границе раздела двух фаз [7,8], перекрестных кинетических перестройках [9,10] и эффектах (пластическое течение вещества — эффект Киркендалла–Смигельскаса [11,12]; образование и залечивание макроскопических пор — эффекты Френкеля 1-го и 2-го родов) в диффузионной зоне [13], макрокинетики химических реакций [14] и других процессах. При решении поставленных задач полезно знать концентрационную зависимость коэффициента взаимной диффузии или матрицы Неймана. Например, если спиноподальный распад сплава сопровождается выделением промежуточных фаз, то их кристаллическая структура существенно отличается от структуры исходной решетки, что может привести к возникновению больших напряжений внутри сплава, его механическому разрушению или выходу из строя технического объекта. Так, работа электронных устройств может сопровождаться распадом твердого раствора в результате его обеднения одним компонентом и относительного обогащения другим компонентом, что приводит к выходу из строя аппаратуры. Поэтому возникает необходимость выявления связи температуры распада с составом сплава с целью получения материалов без остаточных напряжений.

Аналитическим условием спиноподального распада бинарного раствора является обращение в нуль второй производной по концентрации от энергии Гельмгольца (или энергии Гиббса). Например, в модели Кана–Хачатуряна [15] температура распада T связана с концентрацией первого компонента x с формулой $T = Qx(1-x)$ (Q — энергетический коэффициент пропорциональности). В этой модели спиноподаль описывается симметрич-

ной кривой относительно прямой равных концентраций, что является крайне редким в практике случаем. Другой подход состоит в получении концентрационной и температурной зависимостей термодинамического фактора, определяющего коэффициент взаимной диффузии в системах с бесконечно малым числом равновесных вакансий, или матрицы Неймана для систем с неравновесными вакансиями.

При температурах ниже критической спиноподального распада зародыши новой фазы появляются одновременно по всему объему системы в результате „восходящей“ диффузии. „Восходящая“ диффузия стремится собрать частицы в единое целое, что приводит к появлению зародыша новой фазы, состав и плотность которой отличаются от аналогичных характеристик исходной фазы. Это, в свою очередь, приводит к появлению напряжений в окрестности зародыша, которые препятствуют его дальнейшему росту. Следовательно, противоборствующие процессы диффузионного перераспределения частиц из исходной фазы в зародыш и возникающие при этом напряжения формируют зародыш критического размера. Дальнейший рост зародыша обусловлен потоками вещества на границе раздела фаз. Если поток вещества из исходной фазы в зародыш превышает аналогичный поток из зародыша, то межфазная граница движется в направлении исходной фазы; в противном случае зародыш новой фазы коллапсирует. В работе [16] было показано, что упругие напряжения, возникающие в окрестности зародыша, связаны со взаимодействием неточечных частиц.

При наличии неоднородностей в макроскопической системе с ростом ее объема время релаксации в равновесное состояние также увеличивается. В этой связи возможна ситуация перехода макроскопически малых областей системы в равновесное положение с последующим установлением равновесия между этими областями. Локально равновесное состояние выделенной части

системы может быть однородным или неоднородным, но стационарным. После установления механического и теплового равновесий в системе происходит диффузионное выравнивание концентраций всех компонентов системы. С экспериментальной точки зрения локальная квазиравновесность процесса диффузии подтверждается параболическим законом роста фаз, соответствием концентрационных кривых, получаемых при изучении диффузии в бинарных растворах, фазовым полям равновесных диаграмм состояния этих растворов [17] и другими явлениями. Эти критерии являются необходимыми, но недостаточными условиями локальной квазиравновесности диффузионной эволюции системы. Общий термодинамический подход к неравновесным процессам [18] показывает, что градиенты химических потенциалов на характерном размере задачи должны быть значительно меньше самого химического потенциала. Поэтому для правильной интерпретации опытных данных необходимо проводить опыты на сплавах, образующих диффузионную пару, с близкими составами. Это приводит к постоянству коэффициента взаимной диффузии. Таким образом, изучение концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии в бинарных растворах с различными исходными составами является единственно верным критерием локальной равновесности системы.

При учете вакансий выделяют два случая [19]: равновесные (движущая сила перемещения вакансий равна нулю) и неравновесные (вакансии являются равноправным и идеальным компонентом системы, причем их химический потенциал является функцией времени и местоположения) вакансий. В случае неравновесных вакансий их поток исключается из рассмотрения с помощью условия отсутствия потоков всех компонент на границе объема, занимаемого системой. Вакансионные модели, экспериментальной базой которых являются эффекты Киркендалла–Смигельскаса (пластическое течение вещества) и Френкеля 1-го и 2-го родов (образование и исчезновение макроскопических пор), поставили вопрос о связи между скоростью диффузионного перемещения атомов и характеристиками дефектов, об учете распределения равновесных и неравновесных вакансий. Отметим, что отношение числа вакансий к числу частиц в металлах даже вблизи температуры плавления является величиной порядка 10^{-4} – 10^{-3} и быстро убывает с понижением температуры [20]. Кроме того, в реальных кристаллах всегда присутствуют источники и стоки для вакансий (поверхность кристалла, межзеренные границы, дислокации и другие дефекты решетки). Поэтому возможна ситуация, когда условие квазиравновесности вакансий (постоянство химического потенциала вакансий $\mu_0 = \text{const}$) нарушается. Это приводит к появлению диффузионного потока вакансий. Если этот поток направлен к стокам вакансий, то происходит образование пор (диффузионное разбухание кристалла).

В работе [21] отмечено, что даже при небольших напряжениях 2–4 МПа поры овальной формы разме-

ром 1–4 мкм приобретают способность превращаться в постоянно растущие трещины и вызывать сколы, т.е. приводить к механическому разрушению образца. Если поток вакансий направлен к источникам, то происходит „залечивание“ пор, снятие избыточных напряжений, приобретение твердым телом вязко-упругих свойств, что повышает механическую прочность сплава. Эффект выпадения пор из перенасыщенного раствора „частицы + вакансии“ всегда происходит на участке того компонента, который обладает большим парциальным коэффициентом гетеродиффузии. Для металлов с одинаковыми кристаллическими решетками таковым компонентом является составляющая с меньшей скрытой теплотой испарения. При наличии в растворе избыточных вакансий образование пор вызывает внутренние напряжения, которые при фиксированных внешних условиях либо тормозят развитие пористости, либо могут способствовать механическому разрушению образца. Разрушение сплавов при наличии внутренних напряжений также связано с подвижностью дислокаций и других дефектов, которые сами могут возникнуть в результате диффузии [22]. Это явление возникает в том случае, когда парциальный объем растворенного атома меньше парциального объема основного атома. Краевые дислокации возникают в противоположном случае, их восхождение к поверхности кристалла сопровождается захватом вакансий, что тормозит процесс диффузии. В этой связи возникает задача о концентрационной и температурной зависимости диффузионной матрицы Неймана.

При реализации „восходящей“ диффузии атомы перемещаются не в сторону меньших концентраций (как это должно происходить по законам Фика), а в области с повышенной концентрацией атомов того же сорта [17]. Это явление явно указывает на тот факт, что движущей силой диффузии в этом случае является не градиент концентрации, а градиент химического потенциала частиц (вернее, градиент отношения химического потенциала компонента к его тепловой энергии $\theta = k_B T$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура по шкале Кельвина). Протекание диффузионной перестройки в конденсированных растворах может быть описано на основе линейной теории кинетических процессов Онсагера [23,24], обоснованной вариационным принципом Дярматы (Дьярматы) [25,26]. В линейной теории Онсагера термодинамические силы \mathbf{X} , вызывающие необратимый процесс j , связаны с потоком \mathbf{J}_i вида i соотношением

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^p L_{ij} \mathbf{X}_j,$$

где p — число необратимых процессов, L_{ij} — кинетические коэффициенты пропорциональности, учитывающие корреляцию в состояниях движения компонентов. Для большинства кинетических процессов эти коэффициенты удовлетворяют соотношениям взаимности $L_{ij} = L_{ji}$.

Пренебрежение корреляциями в состояниях движения атомов (молекул) приводит к диагональному виду матрицы коэффициентов

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij},$$

где

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

— символ Кронекера. Это соотношение имеет место для большинства практически важных случаев. Явный вид коэффициентов L_i находят двумя способами: либо при использовании статистических теорий, либо в рамках модельных представлений об эволюционной кинетике. В теории Онсагера движущей силой диффузии является градиент отношения химического потенциала компонента к температуре системы:

$$\mathbf{X}_j = -\nabla \left(\frac{\mu_j}{\theta} \right),$$

где ∇ — оператор градиента (оператор „набла“), μ_j — химический потенциал компонента. Например, для идеального газа химический потенциал частиц

$$\mu = \mu_{st}(P, T) + \theta \ln \left(\frac{n}{n_{st}} \right).$$

Здесь $\mu_{st}(P, T)$ — стандартное значение газа при давлении P , температуре T и плотности газа n_{st} , n — плотность газа. Тогда диффузионный поток, по теории Онсагера, равен

$$\mathbf{J} = -L \nabla \left(\frac{\mu}{\theta} \right) = -L \frac{\nabla n}{n}.$$

Сравнение полученного выражения с законом Фика $\mathbf{J} = -D \nabla n$ (D — коэффициент диффузии) позволяет установить связь кинетического коэффициента с коэффициентом диффузии: $L = Dn$.

В заключение отметим, что теоретический и практический интерес представляет описание взаимной диффузии при наличии корреляции в состояниях движения составных частей бинарной системы. Используя методику работы [16] при учете короткодействующих парных потенциалов взаимодействия, исследуем взаимную диффузию в двойных системах при отсутствии и наличии вакансий. Учтем, что бинарные системы можно интерпретировать как псевдотройной раствор частиц и вакансий (равновесных или неравновесных). Диффузионные перемещения частиц в бинарных растворах в зависимости от равновесности или неравновесности вакансионной подсистемы существенно различаются.

Равновесные вакансии

Коэффициент взаимной диффузии при отсутствии корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем при наличии в растворе равновесных

вакансий определим из эволюционного уравнения

$$\frac{\partial n_i(\bar{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} = \text{div} [D \nabla n_i(\bar{\mathbf{r}}, t)] \quad (i = 1, 2), \quad (1)$$

где $n_i(\bar{\mathbf{r}}, t)$ — плотность компонента i , D — коэффициент взаимной диффузии. С учетом результатов работы [16] в случае малой объемной доли вакансий выражение для потока частиц первого компонента имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{J}_1(\bar{\mathbf{r}}, t) &= \frac{D_1 D_2}{\sum_{j=1}^2 D_j \omega_j^2 n_j(\bar{\mathbf{r}}, t)} \left[\frac{\omega_1 n_1(\bar{\mathbf{r}}, t)}{n_p(\bar{\mathbf{r}}, t)} + \frac{\omega_2 n_2(\bar{\mathbf{r}}, t)}{n_p(\bar{\mathbf{r}}, t)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\omega_1^2 \omega_2^2 n_1(\bar{\mathbf{r}}, t) n_2(\bar{\mathbf{r}}, t)}{\theta} \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk}}{\omega_j \omega_k} \right] \nabla n_1(\bar{\mathbf{r}}, t) \\ &= D \nabla n_1(\bar{\mathbf{r}}, t). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь D_i ($i = 1, 2$) — коэффициенты самодиффузии, ω_i — парциальный объем атомов сорта i , $n_p = \sum_{i=1}^2 n_i$ — плотность частиц в сплаве, Q_{jk} — параметры двухчастичных взаимодействий.

Переходя к концентрации первого компонента

$$x = \frac{n_1(\bar{\mathbf{r}}, t)}{n_p(\bar{\mathbf{r}}, t)} \quad (x_2 = 1 - x), \quad (3)$$

запишем коэффициент взаимной диффузии в виде

$$\begin{aligned} D &= \frac{D_1 D_2 \omega^2(x)}{D_1 \omega_1^2 x + D_2 \omega_2^2 (1 - x)} \\ &\quad \times \left[1 + \frac{\omega_1^2 \omega_2^2 x (1 - x)}{\theta \omega^3(x)} \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk}}{\omega_j \omega_k} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где $\omega(x) = \omega_1 x + \omega_2 (1 - x)$ — парциальный атомарный объем, который занят только одной частицей того или иного сорта. Отметим тот факт, что формула (4) получена при достаточно жестких ограничениях: отсутствие вакансий и корреляций в состояниях движения компонентов, короткодействующие парные потенциалы, отказ от нелинейных поправок теории Онсагера—Дьярмати (см., например, [7,27]). Однако эта формула позволяет выявить основные закономерности в поведении коэффициента взаимной диффузии бинарной конденсированной среды.

Величина, стоящая в квадратных скобках формулы (4), является термодинамическим фактором g . Введя обозначения для отношения парциальных объемов частиц $\lambda = \omega_2 / \omega_1$ и энергии смещения сплава

$$W = - \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk} \omega_2}{2 \omega_j \omega_k},$$

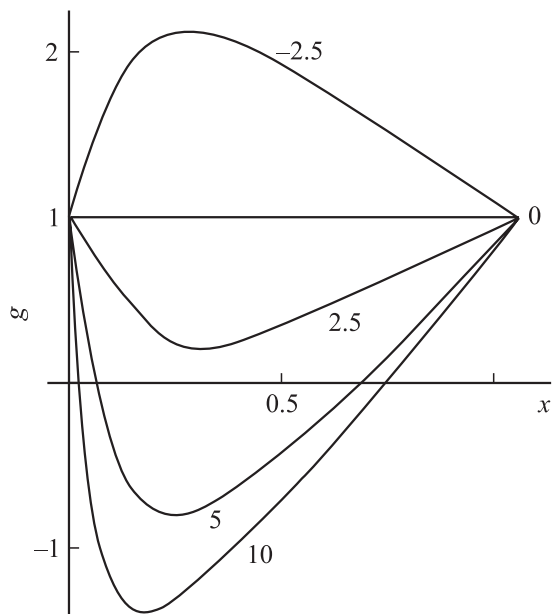


Рис. 1. Концентрационная зависимость термодинамического фактора при $\lambda = 1/2$ и различных значениях параметра $2W/\theta$ (числа над кривыми).

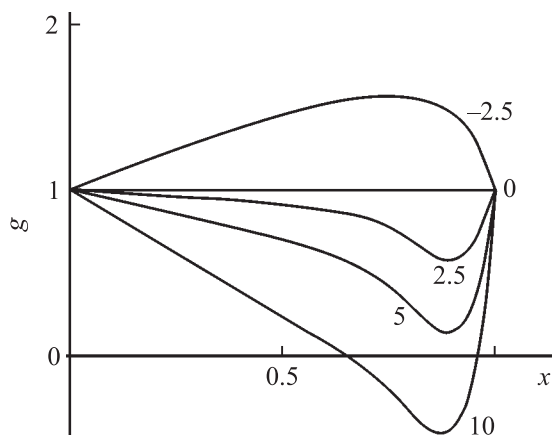


Рис. 2. Термодинамический фактор в зависимости от концентрации первого компонента при $\lambda = 4$ и различных значениях параметра $2W/\theta$ (числа над кривыми).

запишем термодинамический фактор g в виде

$$g = 1 - \frac{W\lambda x(1-x)}{\theta\lambda^3(x)}, \quad (5)$$

здесь $\lambda(x) = x + \lambda(1-x)$. Для отрицательной энергии смешения W (атом выделенного сорта пытается окружить себя частицами другого сорта) термодинамический фактор положителен и взаимная диффузия проходит в направлении установления равновесных значений концентраций. Если энергия смешения положительна (атомы одного сорта стремятся к объединению), то существует критическая температура, ниже которой наблюдается „восходящая“ диффузия частиц, которая приводит к

спинодальному распаду бинарного раствора. Отметим, что при учете многочастичных взаимодействий энергия смешения зависит от концентрации компонентов и иерархии взаимодействий, которая может приводить к изменению знака величины W и обращению в нуль термодинамического фактора g при определенных значениях концентрации первого компонента. Это, в свою очередь, может привести к возникновению локальных зародышей, различающихся как составом, так и структурой.

Коэффициент взаимной диффузии (4) обращается в нуль при достижении критической температуры (индекс „с“)

$$\theta_c = \frac{W\lambda x_c(1-x_c)}{\lambda^3(x_c)} \quad (6)$$

и критической концентрации

$$x_c = \frac{1 - \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1}}{1 - \lambda}. \quad (7)$$

Ниже критической температуры происходит распад раствора сразу по всему объему системы (спинодальный распад).

На рис. 1 и 2 показаны концентрационные зависимости термодинамического фактора в зависимости от значений параметров λ и W . Из рис. 1 и 2 видно, что экстремум термодинамического фактора зависит от отношения парциальных объемов частиц, образующих раствор, а выпуклость или вогнутость графика определяется значением энергии смешения.

На рис. 3 изображены концентрационные изменения термодинамического фактора для раствора изотопов ($\lambda = 1$) (или компонентов с достаточно близкими парциальными объемами компонентов) при различных относительных температурах θ/W и фиксированном поло-

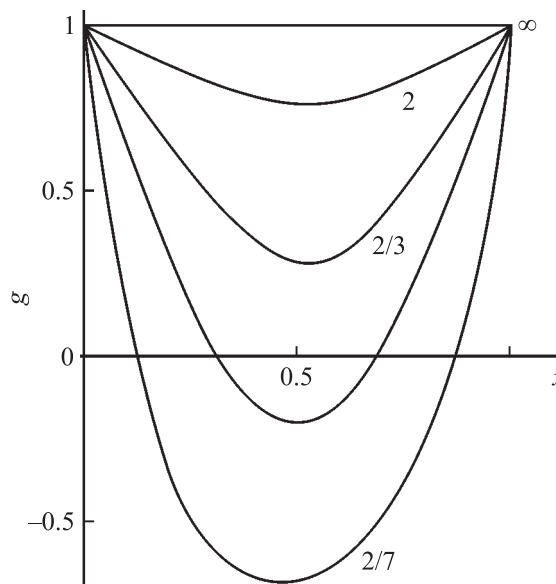


Рис. 3. Концентрационная зависимость термодинамического фактора для раствора изотопов ($\lambda = 1$) в зависимости от приведенной температуры θ/W (числа у кривых).

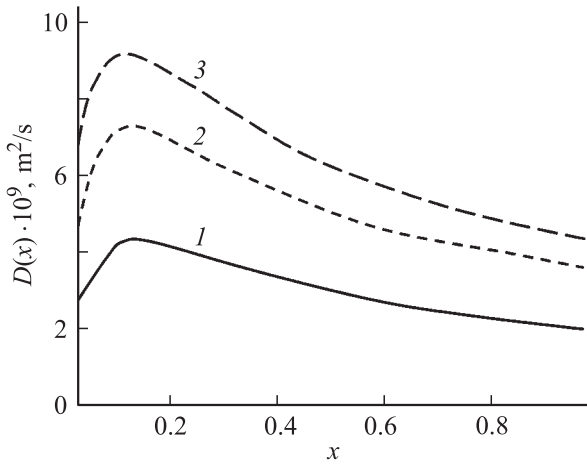


Рис. 4. Зависимость коэффициента взаимной диффузии $D(x)$ в сплаве Fe–Ni от концентрации железа x ($\lambda = 0.348$; $W/R = -1474$ К): 1 — 973 К, $D_1 = 3.31 \cdot 10^{-9}$, $D_2 = 2.7 \cdot 10^{-9}$; 2 — 1073, $4.36 \cdot 10^{-9}$, $4.8 \cdot 10^{-9}$; 3 — 1173, $5.8 \cdot 10^{-9}$, $7.3 \cdot 10^{-9}$.

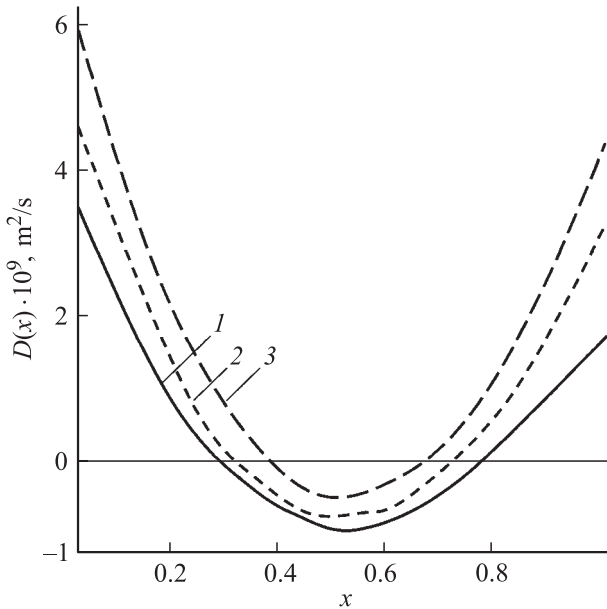


Рис. 5. Зависимость коэффициента взаимной диффузии $D(x)$ в сплаве Fe–Cr от концентрации железа x ($\lambda = 1$; $W/R = 2506$ К): 1 — 973 К, $D_1 = 3.31 \cdot 10^{-9}$, $D_2 = 1.97 \cdot 10^{-9}$; 2 — 1073, $4.36 \cdot 10^{-9}$, $3.47 \cdot 10^{-9}$; 3 — 1173, $5.8 \cdot 10^{-9}$, $4.4 \cdot 10^{-9}$.

жительном значении энергии смешения W . Из рис. 3 видно, что при снижении температуры термодинамический фактор может стать отрицательным, что соответствует появлению „восходящей“ диффузии, т.е. образованию зародышей новой фазы сразу во всем объеме системы при достижении температуры (6).

На рис. 4 и 5 показаны концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии в металлических сплавах Fe–Ni и Fe–Cr соответственно при различных температурах (значения коэффициентов самодиффузии взяты из работы [10], а параметры модели — из [28]).

По своей структуре соотношение (4) совпадает с аналогичным соотношением в моделях Че–Блекли–Фейголда [29], Гельфериха–Федосеевой–Туницкого [30] и Гурова–Назарова [31]. Коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}(x)$ имеет правильные предельные свойства

$$\tilde{D}(0) = D_1, \quad \tilde{D}(1) = D_2, \quad (8)$$

т.е. взаимная диффузия в разбавленных растворах определяется коэффициентом диффузии компонента с меньшей концентрацией.

При достаточно высоких температурах термодинамический фактор равен единице, так как взаимодействием частиц можно пренебречь по сравнению с их тепловой энергией, следовательно, коэффициент взаимной диффузии равен

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2 \omega^2(x)}{D_1 \omega_1^2 x + D_2 \omega_2^2 (1-x)}. \quad (9)$$

Если частицы, например, первого сорта малоподвижны, то их коэффициент самодиффузии стремится к нулю, при этом и коэффициент взаимной диффузии также обнуляется. Это означает, что в системе без вакансий с малоподвижным компонентом взаимная диффузия невозможна ни по одному из механизмов диффузии. Процесс взаимной диффузии в такой системе невозможен, потому что обмен местами частицами второго компонента не нарушает распределения компонентов в системе.

При наличии корреляций в состояниях движения частиц разных сортов их потоки связаны с термодинамическими силами следующими соотношениями:

$$\begin{cases} \mathbf{J}_1 = L_{11} \mathbf{X}_1 + L_{12} \mathbf{X}_2, \\ \mathbf{J}_2 = L_{21} \mathbf{X}_1 + L_{22} \mathbf{X}_2, \end{cases} \quad (10)$$

причем $L_{21} = L_{12}$. При отсутствии потоков на границе системы потоки компонентов в рамках модели [16] связаны соотношением

$$\sum_{i=0}^m \omega_i \mathbf{J}_i(\bar{\mathbf{r}}, t) = 0. \quad (11)$$

Наличие условия (11) приводит к тому, что термодинамические силы компонентов бинарной системы противоположны по направлению, т.е.

$$\mathbf{X}_2 = -\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \mathbf{X}_1, \quad (12)$$

где $\sigma_1 = \omega_2 L_{21} + \omega_1 L_{11}$, $\sigma_2 = \omega_2 L_{22} + \omega_1 L_{12}$. Равенства (11) и (12) показывают, что распределение одного компонента полностью определяется эволюционной перестройкой другого компонента, при этом поток частиц первого сорта определяется формулой

$$\mathbf{J}_1 = \frac{\lambda(L_{22}L_{11} - L_{21}^2)}{\lambda L_{22} + L_{21}} \mathbf{X}_1. \quad (13)$$

Формула (13) демонстрирует возможность достижения стационарного неравновесного распределения частиц при выполнении условия

$$L_{22}L_{11} = L_{21}^2. \quad (14)$$

Учитывая связь коэффициентов Онсагера L_{ij} с коэффициентами самодиффузии D_i ($i = 1, 2$): $L_{11} = D_1 n_1$, $L_{21} = L_{12} = \frac{q}{2} (D_1 n_2 + D_2 n_1)$, $L_{22} = D_2 n_2$ (q — коэффициент корреляции), найдем из (14) связь между коэффициентами самодиффузии частиц разных сортов

$$D_2 = D_1 \frac{1-y}{\lambda y} \left(\frac{1 \mp \sqrt{1-q^2}}{q} \right)^2, \quad (15)$$

где $y = \omega_1 n_1$ — объемная доля частиц первого сорта, $q \in [-1; 0) \cup (0; 1]$. Таким образом, при выполнении равенства (15) должен наблюдаться эффект „заторможенного“ неоднородного распределения частиц, которое не изменяется с течением времени. При $q \pm 1$ объемная доля частиц первого сорта, при которой наблюдается указанный эффект, равна

$$y = \frac{D_1}{D_1 + \lambda D_2}. \quad (16)$$

При несоблюдении условия (15) система эволюционирует к термодинамически равновесному состоянию.

Неравновесные вакансии

Присутствие в бинарной конденсированной среде вакансий ставит вопрос об условиях их равновесности ($\nabla(\mu_0/\theta) = 0$). Если состояния движения всех компонентов (частиц и вакансий) бинарного раствора не зависят друг от друга, то условием равновесности вакансий является выполнение градиентного соотношения, полученного из равенства (11),

$$\omega_1 L_{11} \nabla \left(\frac{\mu_1}{\theta} \right) + \omega_2 L_{22} \nabla \left(\frac{\mu_2}{\theta} \right) = 0. \quad (17)$$

Формула (17) показывает, что при оговоренных ограничениях потоки компонентов направлены в разные стороны и отношение их модулей обратно пропорционально отношению парциальных объемов компонентов.

При учете корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем равновесное распределение вакансий обеспечивается выполнением равенства (17) и соотношения

$$\frac{L_{01}}{L_{02}} = \frac{\omega_1 L_{11}}{\omega_2 L_{22}}, \quad (18)$$

которое определяет связь коэффициента самодиффузии вакансий с подвижностями компонентов бинарного конденсированного раствора. Считая коэффициенты корреляции в состояниях движения вакансионной и атомарных подсистем одинаковыми, получим следующее выражение для коэффициента самодиффузии вакансий:

$$D_0 = \frac{D_1 D_2}{D_2 \omega_2 - D_1 \omega_1} \frac{(\omega_1 n_1 - \omega_2 n_2) n_0}{n_1 n_2}, \quad (19)$$

где n_0 — плотность вакансий. Формула (19) показывает, что диффузия вакансий происходит достаточно

„быстро“, если $D_2 \omega_2 \cong D_1 \omega_1$ и $\omega_1 n_1 \neq \omega_2 n_2$, или „медленно“, если $D_2 \omega_2 \neq D_1 \omega_1$ и $\omega_1 n_1 \cong \omega_2 n_2$.

Если в бинарной системе присутствуют неравновесные вакансии, состояния движения которых коррелируют (коэффициент q) с перестройкой атомарной подсистемы, то невозможно ввести коэффициент взаимной диффузии в виде (4) в силу взаимного влияния потоков вакансий и частиц друг на друга.

Если потенциалы взаимодействия частиц локальны, то можно ввести матрицу коэффициентов взаимной диффузии Неймана

$$\frac{\partial n_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \left[\sum_{j=1}^2 D_{ij} \nabla n_j(\vec{r}, t) \right] \quad (i = 1, 2), \quad (20)$$

где матрица D_{ij} по [16] равна

$$D_{ij} = D_i n_i \left[\frac{Q_{ij}}{\theta} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{\omega_j}{\omega_0} \right) \right] + D_j \delta_{ij} - q (D_0 n_i + D_i n_0) \frac{\omega_0 n_0 + \omega_j \sum_{k=1}^m n_k}{\omega_0 n_0 n} - \frac{D_i (\omega_i n_i + q \omega_0 n_0) + q D_0 \omega_0 n_i}{\sum_{k=0}^m [D_k \omega_k^2 n_k + 2q \omega_0 \sum_{u=1}^m \omega_u (D_0 n_u + D_u n_0)]} \times \left\{ - \left[D_0 \left(\omega_0 n_0 + q \sum_{k=1}^m \omega_k n_k \right) + q n_0 \sum_{k=1}^m D_k \omega_k \right] \times \frac{\omega_0 n_0 + \omega_j \sum_{k=1}^m n_k}{\omega_0 n_0 n} + \frac{q D_0 \omega_0 n_j + D_j (q \omega_0 n_0 + \omega_j n_j)}{n_j} + \sum_{k=1}^m [q D_0 \omega_0 n_k + D_k (q \omega_0 n_0 + \omega_k n_k)] \times \left[\frac{Q_{jk}}{\theta} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{\omega_j}{\omega_0} \right) \right] \right\},$$

где ω_0 — парциальный объем вакансии, плотность которых равна n_0 , а коэффициент самодиффузии D_0 , $n = n_0 + n_p$ — плотность ячеек в системе.

Система уравнений диффузии для бинарной системы имеет вид

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \text{div} [D_{11} \nabla n_1 + D_{12} \nabla n_2], \quad (21)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \text{div} [D_{21} \nabla n_1 + D_{22} \nabla n_2]. \quad (22)$$

Переходя к концентрациям частиц по формуле (3) и учитывая очевидное равенство $\nabla x_2 = -\nabla x$, перепишем уравнения (21) и (22) в виде

$$\frac{\partial x}{\partial t} n_p + x \frac{\partial n_p}{\partial t} = \text{div} [(D_{11} - D_{12}) n_p \nabla x + (D_{11} x + D_{12} (1-x)) \nabla n_p], \quad (23)$$

$$-\frac{\partial x}{\partial t} n_p + (1-x) \frac{\partial n_p}{\partial t} = \operatorname{div} [-(D_{22} - D_{21}) n_p \nabla x + (D_{21} x + D_{22}(1-x)) \nabla n_p]. \quad (24)$$

Суммируя уравнения (23) и (24), получим

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \operatorname{div} [(D_{11} - D_{12} + D_{21} - D_{22}) n_p \nabla x + ((D_{11} + D_{21}) x + (D_{12} + D_{22})(1-x)) \nabla n_p]. \quad (25)$$

Формула (25) принимает вид второго закона Фика при выполнении условия

$$D_{11} + D_{21} = D_{22} + D_{12} = D, \quad (26)$$

где D — эффективный коэффициент взаимной диффузии частиц. Если плотность частиц в системе постоянна ($n_p = \text{const}$), то уравнения (23) и (24) также приводят к соотношению (26).

Равенство (26) позволяет найти коэффициент самодиффузии неравновесных вакансий через коэффициенты самодиффузии частиц. Следовательно, распределение неравновесных вакансий в бинарной системе определяется размещением частиц. В частности, при $n_p = \text{const}$ уравнение диффузионной эволюции вакансионной подсистемы имеет вид

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = \frac{(\omega_2 - \omega_1) n_p}{\omega_0} \operatorname{div} [D \nabla x]. \quad (27)$$

Из этой формулы следует, что для системы, в которой частицы имеют равные парциальные объемы (или достаточно близкие размеры, например Fe—Cr), вакансии распределяются неоднородно и стационарно (квазиравновесное распределение вакансий). Такое градиентное стационарное распределение вакансий может создать эффект „каналов“, по которым диффузионное перемещение частиц происходит гораздо быстрее, чем по другим областям пространства, занятого двухкомпонентной конденсированной средой.

При малых отклонениях бинарного раствора от равновесного положения решения уравнений (23) и (24) можно представить в виде

$$x = x_{(0)} + \int X(\vec{p}) \exp(i\vec{p}\vec{r} + \xi p^2 t) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \quad (28)$$

$$n_p = n_{(0)p} + \int N(\vec{p}) \exp(i\vec{p}\vec{r} + \xi p^2 t) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \quad (29)$$

где $x_{(0)}$ и $n_{(0)p}$ — равновесные значения концентрации первого компонента и плотности частиц в системе соответственно. В виде интегралов Фурье представлены бесконечно малые отклонения указанных величин от равновесных значений.

Подстановка (28) и (29) в уравнения (23) и (24) дает для величины ξ решение в виде

$$\xi_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}, \quad (30)$$

где $a = D_{11} - 2D_{12} - D_{22}$ и $b = D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22}$. Если коэффициент $b = 0$, то первый корень $\xi_1 = 0$. Из решений (28) и (29) видно, что в этом случае в растворе

наблюдается устойчивое периодическое распределение атомов. Условие $b = 0$ определяет критическую температуру, ниже которой система становится неустойчивой к бесконечно малым флуктуациям состава или плотности частиц в системе. Если при этом обращается в нуль и параметр a , то кривая метастабильности может быть замкнутой кривой. Второй корень (30) обращается в нуль только при одновременном обращении в нуль коэффициентов a и b , что возможно только при определенном коэффициенте самодиффузии вакансий или их плотности. Полученные результаты показывают, что при определенных условиях наличие в бинарном растворе неравновесных вакансий может приводить к появлению нескольких температурно-концентрационных (возможно, замкнутых) областей, в которых происходит распад раствора одновременно во всем объеме системы.

Выводы

Взаимная диффузия в конденсированном бинарном сплаве в случае отсутствия вакансий может приводить к „восходящей“ диффузии, если энергия смешения компонентов положительна. При реализации этого процесса происходит зародышеобразование новой фазы сразу по всему объему системы (спиноподобный распад). Появление „восходящей“ диффузии возможно при достижении системой критической температуры, которая определяется отношением парциальных объемов частиц и энергий смешения компонентов.

Критические концентрации компонентов определяют отношением парциальных объемов атомов. При наличии в бинарном растворе равновесных и неравновесных вакансий, движения которых коррелируют или некоррелируют с движением атомарной подсистемы, можно ввести матрицу диффузионных коэффициентов Неймана. Если диффузия осуществляется в бинарном сплаве с постоянной плотностью частиц, которые имеют близкие парциальные объемы, то возможен эффект возникновения вакансионных „каналов“, по которым перемещение атомов может происходить значительно быстрее, чем по основной решетке. Исследование устойчивости распределения частиц в указанном растворе показывает возможность существования замкнутых кривых метастабильности.

Список литературы

- [1] Сидоренко С.И., Волошко С.М., Березовский С.А. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. 2003. Т. 25. № 3. С. 397–407.
- [2] Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л. // ФМиМ. 2004. Т. 98. № 6. С. 18–24.
- [3] Ляшенко Ю.А., Гусак А.М., Шматко О.А. // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27. № 7. С. 873–894.
- [4] Хина Б.Б., Ловшенко Г.Ф., Константинов В.М., Форманек Б. // Там же. 2005. Т. 27. № 5. С. 609–623.
- [5] Фарбер В.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 8. С. 3–9.

- [6] Скаков Ю.А. // Там же. 2004. № 4. С. 3–12.
- [7] Клецкий С.В. // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27. № 6. С. 743–751.
- [8] Исаков М.Г., Карпельев В.А. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 3. С. 563–568.
- [9] Чалый К.О. // Укр. физ. журн. 2005. Т. 50. № 10. С. 1134–1138.
- [10] Лозовой В.И., Оглобля В.И. // Металлофизика и новейшие технологии. 2004. Т. 26. № 1. С. 117–137.
- [11] Угасте Ю.Э., Коденцов А.А., Ван Лоо Ф. // ФМиМ. 2004. Т. 97. № 3. С. 80–88.
- [12] Угасте Ю.Э., Коденцов А.А., Ван Лоо Ф. // Там же. 2004. Т. 97. № 5. С. 69–76.
- [13] Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.
- [14] Стрижак П.Е. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2004. Т. 40. № 4. С. 199–203.
- [15] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [16] Терехов С.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 144–151.
- [17] Угасте Ю.Э., Журавска В.Я. Процессы диффузии и фазообразование в металлических системах. Красноярск: КГУ, 1985. 111 с.
- [18] Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1983. 344 с.
- [19] Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 277 с.
- [20] Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. Киев: Наук. думка, 1982. 168 с.
- [21] Криштал М.А., Волков А.И. Многокомпонентная диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1985. 176 с.
- [22] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 684 с.
- [23] Onsager L. // Phys. Rev. 1931. N 37. P. 1404–1410.
- [24] Onsager L. // Op. cit. N 38. P. 2265–2269.
- [25] Дьярматы И. // ЖФХ. Т. 39. № 11. С. 1489–1493.
- [26] Дьярматы И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
- [27] Гаврюшенко Д.А., Кулик Ю.В., Сысоев В.М. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 10. С. 1802–1807.
- [28] Корзун Е.Л., Терехов С.В. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 5. С. 1186–1189.
- [29] Che-Yu Li, Blakely J.W., Feingold A.H. // Acta. Met. 1966. Vol. 14. N 11. P. 1394–1409.
- [30] Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 198 с.
- [31] Назаров А.В., Гуров К.П. // ФМиМ. 1974. Т. 38. № 3. С. 486–492.