

13,12

Термодинамика фазового равновесия многокомпонентных твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: LvovPE@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2013 г.)

На основе теории регулярных растворов разработана модель межфазной границы раздела для случая произвольного числа компонентов. Получены общие соотношения для расчета фазового состава многокомпонентных растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы. На примерах двух- и трехкомпонентных растворов показано, что имеет место значительное взаимное обогащение сопряженных фаз атомами растворенных в них компонентов в случае, если выделения второй фазы характеризуются размерами порядка нескольких нанометров.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-02-97033-р_поволжье_a и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

1. Введение

Изучение особенностей формирования наноразмерных выделений второй фазы в твердых растворах является одной из актуальных задач физики твердого тела [1]. Задача об описании особенностей образования наноразмерных выделений представляет заметный интерес как для теории фазовых переходов, так и для прикладных исследований, связанных с разработкой технологий модификации различных свойств материалов с помощью создания в них выделений малого размера [2–8].

Влияние межфазной границы на фазовый состав сплавов является одной из важнейших особенностей твердых растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы [9]. Данное обстоятельство обусловлено тем, что количество атомов на поверхности выделений и в их объеме оказывается сравнимым в случае, если выделения имеют размер порядка нескольких нанометров.

Для описания составов фаз в случае наличия наноразмерных фазовых выделений в литературе используется несколько подходов. Наиболее часто используется известное соотношение Гиббса–Томсона [10,11] для описания равновесной концентрации растворенного компонента над поверхностью выделения (см., например, [12–14]). Данное выражение следует из применения метода Гиббса в капиллярном приближении, т.е. в том случае, когда энергия межфазной границы постоянна и фактически соответствует случаю сопряжения макроскопических фаз. Применение подхода, основанного на капиллярном приближении, приводит к тому, что наноразмерные выделения фаз в твердых растворах должны состоять только из атомов растворенного компонента [15]. Вместе с тем в экспериментах с некоторыми сплавами наблюдается совершенно противоположное явление: наноразмерные кластеры оказываются в значительной степени обогащены атомами матрицы

(Fe–Cr [16], Zr–Nb [17], Fe–Cu [18–20]). Например, для сплава Fe–Cu при температуре 500°C наноразмерные кластеры содержат примерно в равных долях атомы железа и меди [18,19]. Такого рода особенность является крайне важной для правильного расчета основных характеристик выделяющихся фаз на ранних стадиях распада пересыщенных твердых растворов: объемной доли второй фазы, концентрации, среднего размера и др.

Данную особенность формирования наноразмерных выделений удастся учесть, если вместо капиллярного приближения использовать энергию границы раздела, зависящую от состава сопряженных фаз. Формула для расчета энергии границы раздела фаз для случая бинарного раствора была получена Беккером в 1938 г. [21]

$$\sigma = \sigma_0 (x_B^\alpha - x_B^\beta)^2,$$

где σ_0 — энергия межфазной границы для чистых фаз, $x_B^{\alpha,\beta}$ — концентрация растворенного компонента в сопряженных α - и β -фазах. Данное соотношение в последние годы достаточно часто применяется для анализа свойств сопряженных фаз [1,22–25], а также позволяет удовлетворительно описывать особенности распределения фаз в ряде сплавов на основе системы железо–хром [25,26].

Другим распространенным методом исследования фазового состава сплавов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы, является метод, основанный на теории спиноподобного распада: выделения второй фазы в сплавах могут быть рассмотрены как резуль-тат суперпозиции волн концентрации атомов примеси [27–31]. Применение теории спиноподобного распада для расчета межфазной энергии или распределения фаз в многокомпонентных сплавах оказывается достаточно сложным (см., например, [30,31]) и поэтому редко используется для описания систем, содержащих более двух компонент.

Последние десятилетия прикладное материаловедение развивается по пути заметного усложнения составов сплавов с целью обеспечения требуемых свойств (электрических, оптических, механических и др.). В связи с этим стоит задача получения общих соотношений для определения энергии межфазной границы в растворах, содержащих произвольное число компонентов, а также определения особенностей влияния наноразмерных эффектов на фазовый состав в многокомпонентных твердых растворах.

2. Энергия межфазной границы в многокомпонентных твердых растворах

Вычислим в приближении регулярных растворов энергию межфазной границы для случая, когда сопряженные фазы содержат произвольное количество компонентов. Атомы каждого компонента будем обозначать заглавными латинскими буквами ($A, B, C, D \dots$). Пусть рассматриваемый раствор содержит две сопряженные фазы α и β и находится при постоянных температуре и давлении.

В приближении регулярных растворов [10] энергия связей в однородной γ -фазе ($\gamma = \alpha, \beta$), содержащей N^γ атомов, может быть записана в виде

$$G^\gamma = \frac{1}{2} z N^\gamma \sum_{i,j} g_{ij} x_i^\gamma x_j^\gamma, \quad (1)$$

где x_i^γ — концентрация атомов сорта i ($i = A, B, C, D \dots$) в γ -фазе; g_{ij} — энергия парного взаимодействия между атомами сортов i и j ; z — количество атомов в первой координационной сфере.

Энергия межфазной границы может быть получена при замещении связей вдоль границы раздела [17]. Применяя данный подход, получаем, что энергия границы раздела, приходящаяся на атомы α -фазы, имеет вид

$$G^{S\alpha} = \frac{1}{2} z_S N^S \sum_{ij} g_{ij} x_i^\alpha (x_j^\beta - x_j^\alpha), \quad (2)$$

где z_S — количество связей, приходящихся на один атом на поверхности кластера, N^S — количество атомов, находящихся на поверхности кластера.

Аналогичным способом можно вычислить энергию границы раздела, приходящуюся на атомы β -фазы:

$$G^{S\beta} = \frac{1}{2} z_S N^S \sum_{ij} g_{ij} x_i^\beta (x_j^\alpha - x_j^\beta). \quad (3)$$

Суммируя выражения (2) и (3), получим формулу для расчета энергии межфазной границы в приближении регулярных растворов

$$G^S = G^{S\alpha} + G^{S\beta} = -\frac{1}{2} z_S N^S \sum_{ij} g_{ij} \xi_i \xi_j, \quad (4)$$

Соотношения для расчета энергии межфазной границы двух-, трех- и четырехкомпонентных твердых растворов

n	$\frac{G^S z}{z_S N^S}$
2	$\Omega_{AB} \xi_B^2$
3	$\Omega_{AB} \xi_B^2 + \Omega_{AC} \xi_C^2 + 2\Delta_{BC} \xi_B \xi_C$
4	$\Omega_{AB} \xi_B^2 + \Omega_{AC} \xi_C^2 + \Omega_{AD} \xi_D^2 + 2\Delta_{BC} \xi_B \xi_C + 2\Delta_{BD} \xi_B \xi_D$

где введено обозначение $\xi_i = x_i^\alpha - x_i^\beta$. При этом очевидно выполняется уравнение связи для ξ_i , следующее из формулы $\sum_i x_i^\gamma = 1$:

$$\sum_i \xi_i = 0. \quad (5)$$

Полученные соотношения (4) и (5) позволяют вычислять энергию межфазной границы для произвольного числа компонентов, находящихся в сопряженных фазах. Исключая переменную ξ_A из уравнения (4), можно получить более удобную для дальнейшего применения форму записи энергии межфазной границы

$$G^S = \frac{z_S}{z} N^S \left[\sum_{j \neq A} \Omega_{Aj} \xi_j^2 + 2 \sum_{i > j \neq A} \Delta_{ij} \xi_i \xi_j \right]. \quad (6)$$

Здесь введены параметры Ω_i и Δ_{ij} , которые выражаются через энергии парного взаимодействия между компонентами сплава с помощью соотношений $\Omega_{ij} = \frac{z}{2} (2g_{ij} - g_{ii} - g_{jj})$ и $\Delta_{ij} = \frac{1}{2} (\Omega_{Ai} + \Omega_{Aj} - \Omega_{ij})$, $i \neq j \neq A$. Введенные параметры являются симметричными относительно перестановки индексов: $\Omega_{ij} = \Omega_{ji}$, $\Delta_{ij} = \Delta_{ji}$.

Формула (6) представляет собой квадратичную форму, для которой наиболее удобным является матричное представление. Вводя матрицу $\hat{\Omega}$ и вектор $\hat{\xi}$ в виде

$$\hat{\Omega} = \begin{pmatrix} \Omega_{AB} & \Delta_{BC} & \Delta_{BD} & \dots \\ \Delta_{BC} & \Omega_{AC} & \Delta_{CD} & \dots \\ \Delta_{BD} & \Delta_{CD} & \Omega_{AD} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad \hat{\xi} = \begin{pmatrix} \xi_B \\ \xi_C \\ \xi_D \\ \dots \end{pmatrix},$$

выражение (6) можно представить как

$$G^S = \frac{z_S}{z} N^S \hat{\xi}^* \hat{\Omega} \hat{\xi}. \quad (7)$$

Здесь знак * обозначает операцию транспонирования.

В таблице приведены формулы для расчета энергии межфазной границы для случая двух-, трех- и четырехкомпонентных растворов, полученные с помощью выражения (7).

Соотношения в случае двухкомпонентных твердых растворов ($n = 2$) согласуются с результатами, полученными Беккером [21–24].

Соотношения для энергии межфазной границы в виде (4) согласуются также с результатами, полученными

Шмельцером и др. [22,32]. В этих работах энергия межфазной границы в случае многокомпонентных растворов была вычислена в виде разложения в ряд Тейлора по степеням $(x_i^\alpha - x_i^\beta)$ в виде

$$G^S = \sum_{ij} \Theta_{ij} (x_i^\alpha - x_i^\beta) (x_j^\alpha - x_j^\beta),$$

где Θ_{ij} — соответствующие коэффициенты разложения. В настоящей работе удалось связать коэффициенты данного разложения с энергиями парного взаимодействия между частицами, которые могут быть определены либо с помощью квантово-механических расчетов, либо с помощью расчетов по методу молекулярной динамики. Кроме того, полученное соотношение для энергии межфазной границы удается выразить в виде (6) или (7) с помощью параметров квазихимического взаимодействия между компонентами сплава Ω_{ij} , которые могут быть найдены с помощью диаграмм фазового равновесия [10,24].

3. Основные соотношения для расчета фазового состава сплавов, содержащих наноразмерные выделения

Определим составы фаз в приближении регулярных растворов на основе метода Гиббса с учетом полученных выражений для межфазной энергии (6).

Энергия Гиббса для системы, состоящей из двух сопряженных фаз, может быть записана в приближении регулярных растворов в виде

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^S - k_B T \ln \left[\frac{\prod_\gamma N_\gamma!}{\prod_{\gamma m} N_m^\gamma!} \right],$$

где G^γ — энергии связей однородной γ -фазы (1), G^S — энергия межфазной границы (7), N_m^γ — количество атомов сорта m в γ -фазе, ($\gamma = \alpha, \beta$).

Концентрация атомов сорта m в γ -фазе может быть записана с помощью соотношений

$$x_m^\gamma = \frac{N_m^\gamma}{\sum_l N_l^\gamma}.$$

Пользуясь определением химического потенциала

$$\mu_m^\gamma = \frac{\partial G}{\partial N_m^\gamma},$$

а также известным условием термодинамического равновесия $\mu_m^\alpha = \mu_m^\beta$, получим следующее выражение:

$$\frac{x_m^\alpha}{x_m^\beta} = \exp \left[\frac{\mu_m^{\beta\infty} - \mu_m^{\alpha\infty}}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{\mu_m^{\beta S} - \mu_m^{\alpha S}}{k_B T} \right],$$

где введены обозначения производных, соответствующих химическим потенциалам макроскопических фаз

$\mu_m^{\gamma\infty}$ (т.е. когда вклад энергии межфазной границы пренебрежимо мал), и атомов, находящихся на границе раздела, $\mu_m^{\gamma S}$:

$$\mu_m^{\gamma\infty} = \frac{\partial G^\gamma}{\partial N_m^\gamma}, \quad \mu_m^{\gamma S} = \frac{\partial G^S}{\partial N_m^\gamma}.$$

Можно ожидать, что для макроскопических фазовых выделений (т.е. когда их размер стремится к бесконечности) энергией межфазной границы можно пренебречь. Тогда разность $(\mu_m^{\beta\infty} - \mu_m^{\alpha\infty})$ может быть в первом приближении связана с равновесными концентрациями соответствующих макроскопических α - и β -фаз

$$\frac{X_m^\alpha}{X_m^\beta} \approx \exp \left[\frac{\mu_m^{\beta\infty} - \mu_m^{\alpha\infty}}{k_B T} \right].$$

Таким образом, для определения равновесных составов фаз с учетом вклада энергии межфазной границы необходимо решать систему нелинейных уравнений относительно переменных x_m^γ :

$$\frac{x_m^\alpha}{x_m^\beta} = \frac{X_m^\alpha}{X_m^\beta} \exp \left[\frac{\mu_m^{\beta S} - \mu_m^{\alpha S}}{k_B T} \right]. \quad (8)$$

Анализ фазового равновесия в закрытых системах требует совместного решения системы уравнений (8) с уравнением связи

$$\sum_m x_m^\gamma = 1, \quad (9)$$

а также с уравнениями, определяющими законы сохранения числа частиц каждого сорта,

$$x_m^\alpha N^\alpha + x_m^\beta N^\beta = N_m, \quad (10)$$

где N_m — общее количество атомов сорта m в сплаве.

Необходимо заметить, что решение задачи об определении зависимости фазового состава сплава от размера выделений при заданных температуре и давлении предполагает рассмотрение системы с переменным числом частиц. Это означает, что уравнения (10) при решении данной задачи должны быть исключены из решаемой системы уравнений. Кроме того, если число сосуществующих фаз оказывается меньше, чем число компонентов раствора, то в соответствии с правилом фаз Гиббса при заданных температуре и давлении должны возникать дополнительные степени свободы.

Значительное влияние на составы фаз оказывает геометрия межфазной границы. Наиболее простыми случаями, для которых может быть продемонстрировано влияние межфазной границы на составы фаз, являются случаи плоской и сферической межфазной границы. Оба случая имеют важное практическое приложение, так как могут быть применены для анализа выделений фаз в виде кластеров или слоев, линейные размеры которых имеют значение порядка нескольких нанометров.

3.1. Случай плоской межфазной границы. Для случая плоской геометрии количество атомов на

границе раздела между двумя фазами и количество связей, приходящихся на один атом на границе раздела, являются величинами постоянными и определяются координатами плоскости, вдоль которой происходит сопряжение фаз.

Расчет разности $(\mu_m^{\beta S} - \mu_m^{\alpha S})$ в показателе экспоненты (8) с помощью (7) приводит к выражению

$$\mu_m^{\beta S} - \mu_m^{\alpha S} = \frac{2z_s}{z} N^S \hat{u}_m^* \hat{\Omega} \hat{\xi}, \quad (11)$$

где введен вектор $\hat{u}_m = \left(\frac{\partial}{\partial N_m^\beta} - \frac{\partial}{\partial N_m^\alpha} \right) \hat{\xi}$, элементы которого равны

$$u_{jm} = \frac{\partial \xi_j}{\partial N_m^\beta} - \frac{\partial \xi_j}{\partial N_m^\alpha} = -\frac{\delta_{jm} - x_j^\alpha}{N^\alpha} - \frac{\delta_{jm} - x_j^\beta}{N^\beta},$$

δ_{jm} — символ Кронекера.

3.2. Случай сферической межфазной границы. Рассмотрим случай, когда выделения второй фазы представляют собой кластеры, имеющие сферическую геометрию. В отличие от предыдущего случая количество атомов на границе раздела зависит от размера кластера. Данная зависимость может быть описана с помощью соотношений

$$N^S = b(N^\beta)^{2/3}, \quad R = \varepsilon(N^\beta)^{1/3}, \quad N^\beta = \sum_m N_m^\beta, \quad (12)$$

где N^β — количество атомов в кластере, b — параметр, определяемый геометрией кластера, $\varepsilon = \left(\frac{3v_0}{4\pi} \right)^{1/3}$, v_0 — объем, приходящийся на один атом, R — радиус кластера.

Принимая во внимание данное приближение, можно рассчитать разность в показателе экспоненты (8)

$$\mu_m^{\beta S} - \mu_m^{\alpha S} = \frac{2\eta\varepsilon}{3R} [\hat{\xi} + 3N^\beta \hat{u}_m]^* \hat{\Omega} \hat{\xi}, \quad (13)$$

где введен параметр $\eta = z_s b / z$, зависящий от геометрии решетки. Вычисление данного параметра для различных типов решетки обсуждалось в работе [15].

Соотношения для расчета составов сопряженных фаз были получены без каких-либо предположений о соотношении их объемов, однако дальнейшее рассмотрение наноразмерных фазовых выделений можно заметно упростить, используя приближение $N^\alpha \gg N^\beta$, для которого производные u_{jm} можно считать равными $u_{jm} \approx \frac{x_j^\beta - \delta_{jm}}{N^\beta}$.

4. Расчет фазового состава для двух- и трехкомпонентных растворов, содержащих наноразмерные выделения второй фазы

Разработанная модель позволяет выявить влияние межфазной границы на фазовый состав сосуществующих фаз. Данное влияние оказывается особенно заметным

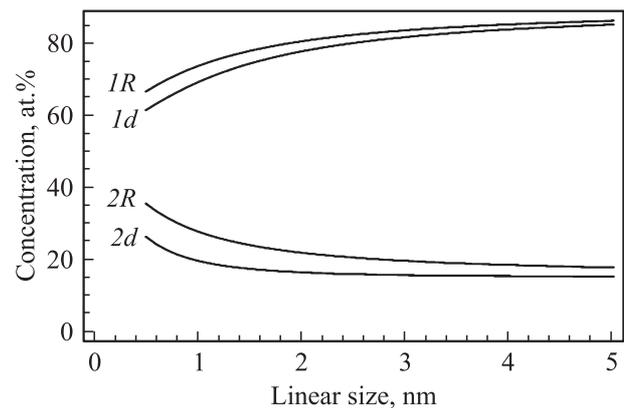


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов сорта B от линейного размера выделений β -фазы для случаев тонкого слоя (d) и кластеров (R) в фазах α (1) и β (2). В качестве линейного размера выделений были приняты радиус кластера R или толщина слоя d .

в случае, когда выделения имеют характерный размер порядка нескольких нанометров. Рассмотрим данный эффект на наиболее простых примерах сферического кластера и тонкого слоя второй фазы, находящихся в матрице, для которых выполняется использованное выше приближение $N^\alpha \gg N^\beta$.

Используя (8) и (11), можно получить выражения для расчета фазового состава бинарного сплава, содержащего плоскопараллельный слой, заключенный между массивными слоями матрицы,

$$\frac{x_A^\alpha}{x_B^\alpha} = \frac{X_A^\alpha}{X_B^\alpha} \exp \left[\frac{4z_s a \Omega_{AB}}{z d k_B T} (x_B^\alpha - x_B^\beta) x_B^\beta \right],$$

$$\frac{x_B^\alpha}{x_B^\beta} = \frac{X_B^\alpha}{X_B^\beta} \exp \left[-\frac{4z_s a \Omega_{AB}}{z d k_B T} (x_B^\alpha - x_B^\beta) x_B^\beta \right]. \quad (14)$$

Здесь введены обозначения толщины слоя $d = 2a N^\beta / N^S$, расстояния a между атомными плоскостями, параллельными плоскости границы раздела. Предположить, что обе сопряженные фазы имеют кубическую геометрию, а плоскость их сопряжения имеет координаты [100], тогда $z_s = 1$, а параметр a совпадает с периодом решетки ($a = 0.3$ nm). Результаты совместного решения уравнений (9) и (14) представлены на рис. 1. При моделировании были использованы следующие значения параметров: $\Omega_{AB} = -0.6$ eV, $X_B^\alpha = 15$ at.%, $X_B^\beta = 90$ at.%. Как следует из рис. 1, фазовые составы фаз сближаются (кривые $1d$ и $2d$) по мере уменьшения толщины слоя. При этом концентрации растворенных компонентов в α - и β -фазах могут отличаться в несколько раз от соответствующих величин для макроскопических фазовых выделений.

Фазовое равновесие бинарных сплавов, содержащих наноразмерные сферические кластеры, имеет сходное свойство. Принимая во внимание уравнения (7) и (12), можно получить соотношение для расчета зависимости

состава фаз от радиуса образовавшихся кластеров

$$\frac{x_A^\alpha}{x_A^\beta} = \frac{X_A^\alpha}{X_A^\beta} \exp \left[\frac{2\eta\varepsilon\Omega_{AB}}{3k_B T R} (x_B^\alpha - x_B^\beta) (x_B^\alpha + 2x_B^\beta) \right],$$

$$\frac{x_B^\alpha}{x_B^\beta} = \frac{X_B^\alpha}{X_B^\beta} \exp \left[-\frac{2\eta\varepsilon\Omega_{AB}}{3k_B T R} (x_B^\alpha - x_B^\beta) (x_A^\alpha + 2x_A^\beta) \right]. \quad (15)$$

Результаты расчета составов фаз, полученные с помощью уравнений (9) и (15), приведены на рис. 1 (кривые 1R и 2R). Основные параметры модели были приняты равными $\Omega_{AB} = -0.6$ eV, $X_B^\alpha = 15$ at.%, $X_B^\beta = 90$ at.%, $\eta = 1.318$ [15, 25], $\varepsilon = 0.1404$ nm.

Как следует из рис. 1, влияние межфазной границы на состав сопряженных фаз оказывается существенным. Равновесные фазовые выделения, имеющие размер порядка нескольких нанометров, характеризуются повышенным содержанием атомов матрицы, а матрица оказывается в значительной мере обогащенной атомами примеси. Сближение кривых, описывающих равновесные составы сопряженных фаз, соответствует уменьшению энергии межфазной границы (7). Уменьшение энергии межфазной границы обуславливает снижение энергии зародышеобразования и повышение роли флуктуаций состава сплава в образовании зародышей новой фазы [33].

Рассмотрим еще один практически значимый случай трехкомпонентного сплава. Как уже обсуждалось выше, в случае трехкомпонентного сплава возникают дополнительные степени свободы. Рассмотрим данную особенность на примере слоя β -фазы, заключенного между массивными слоями α -фазы. Пользуясь выражениями (8), (9) и (11), можно получить систему нелинейных уравнений, которая позволяет рассчитать зависимость фазового состава трехкомпонентного сплава от толщины слоя d .

$$\frac{1 - x_B^\alpha - x_C^\alpha}{1 - x_B^\beta - x_C^\beta} = \frac{X_A^\alpha}{X_A^\beta} \times \exp \left[\frac{4z_s a}{z k_B T d} \left\{ (x_B^\alpha - x_B^\beta) (\Omega_{AB} x_B^\beta + \Delta_{BC} x_C^\beta) + (x_C^\alpha - x_C^\beta) (\Omega_{AC} x_C^\beta + \Delta_{BC} x_B^\beta) \right\} \right],$$

$$\frac{x_B^\alpha}{x_B^\beta} = \frac{X_B^\alpha}{X_B^\beta} \times \exp \left[-\frac{4z_s a}{z k_B T d} \left\{ (x_B^\alpha - x_B^\beta) (\Omega_{AB} (1 - x_B^\beta) - \Delta_{BC} x_C^\beta) + (x_C^\alpha - x_C^\beta) (-\Omega_{AC} x_C^\beta + \Delta_{BC} (1 - x_B^\beta)) \right\} \right],$$

$$\frac{x_C^\alpha}{x_C^\beta} = \frac{X_C^\alpha}{X_C^\beta} \times \exp \left[-\frac{4z_s a}{z k_B T d} \left\{ (x_B^\alpha - x_B^\beta) (-\Omega_{AB} x_B^\beta + \Delta_{BC} (1 - x_C^\beta)) + (x_C^\alpha - x_C^\beta) (\Omega_{AC} (1 - x_C^\beta) - \Delta_{BC} x_B^\beta) \right\} \right]. \quad (16)$$

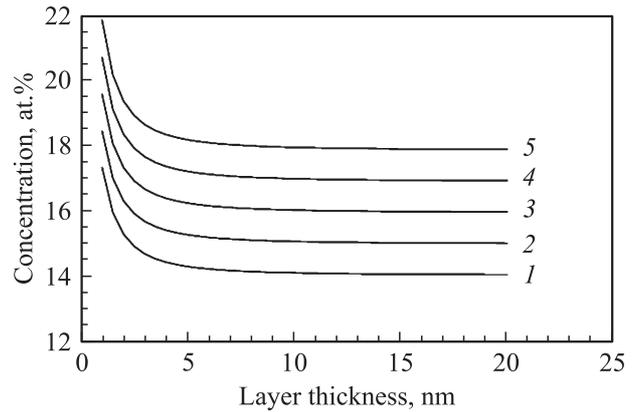


Рис. 2. Зависимость концентрации атомов сорта B в α -фазе от толщины слоя d в трехкомпонентном растворе для значений $x_C^\alpha = 1$ (1), 4 (2), 7 (3), 11 (4) и 15 at.% (5).

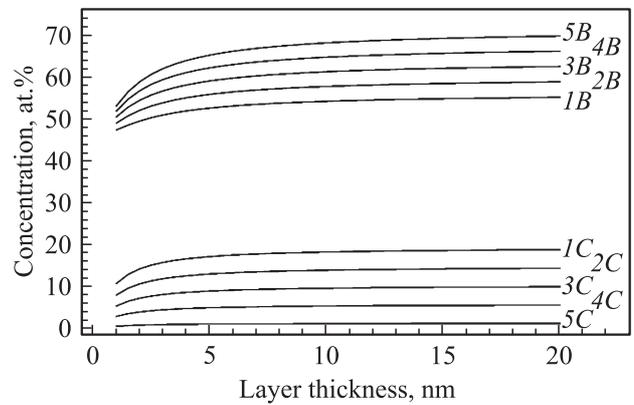


Рис. 3. Зависимость концентрации атомов сорта B и C в β -фазе от толщины слоя d в трехкомпонентном растворе для значений $x_C^\alpha = 1$ (1), 4 (2), 7 (3), 11 (4) и 15 at.% (5). Около номера кривой указан соответствующий сорт атомов (B или C).

В соответствии с правилом фаз Гиббса двухфазная система, содержащая три компонента, при заданных температуре и давлении должна иметь одну степень свободы. Приведенная выше система состоит из трех уравнений и имеет четыре неизвестные величины, одна из которых является независимой. Выберем в качестве независимой переменной величину x_C^α . Результаты расчета фазового состава, полученные с помощью системы уравнений (16) для различных значений x_C^α , приведены на рис. 2 и 3. Расчеты были проведены для температуры 600 K, параметров взаимодействия $\Omega_{AB} = -0.6$ eV, $\Omega_{AC} = -0.5$ eV, $\Omega_{BC} = -0.4$ eV и равновесных составов фаз: $X_B^\alpha = 15$ at.%, $X_B^\beta = 60$ at.%, $X_C^\beta = 10$ at. %.

Как следует из рисунков, равновесные составы фаз для трехкомпонентных растворов демонстрируют сходный характер зависимости от линейного размера выделений второй фазы с обсуждавшимися выше бинарными сплавами. Для трехкомпонентных растворов, содержащих выделения второй фазы, линейный размер которых

составляет величину порядка нескольких нанометров, имеет место значительное обогащение выделений атомами матрицы, а матрицы — атомами растворенных компонентов.

Заметим, что взаимодействие между атомами разных сортов в трехкомпонентных сплавах может приводить как к снижению, так и к повышению растворимости по сравнению с макроскопическими выделениями.

5. Выводы

1. В работе получено общее соотношение для расчета энергии межфазной границы для двух регулярных твердых растворов, содержащих произвольное число компонентов. Данное соотношение позволяет вычислять энергию межфазной границы с помощью энергий парного взаимодействия, а также составов сопряженных фаз.

2. Получены общие соотношения для расчета зависимости составов сопряженных фаз для случаев сферического кластера и плоскопараллельного слоя с учетом влияния энергии межфазной границы. Данные соотношения позволяют рассчитывать зависимость составов фаз от размера выделений и могут быть применены для сплавов, содержащих произвольное число компонентов.

С помощью полученных соотношений (на примере двух- и трехкомпонентных сплавов) показано, что обе сопряженные фазы в значительной мере обогащены атомами растворенного компонента (выделения обогащены атомами матрицы, матрица обогащена атомами растворенных примесей).

Список литературы

- [1] B. Sonderegger, I. Holzer, E. Kozeschnik. *Mater. Sci. Forum* **638–642**, 2730 (2010).
- [2] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba. *Comp. Mater. Sci.* **42**, 107 (2008).
- [3] J. Wallenius, P. Olsson, C. Lagerstedt, N. Sandberg, R. Chakarova, V. Pontikis. *Phys. Rev. B* **69**, 094 103 (2004).
- [4] D. Forsa, G. Wahnstrom. *J. Appl. Phys.* **109**, 113 709 (2011).
- [5] D. Terentyev, G. Bonny, C. Domain, R.C. Pasianot. *Phys. Rev. B* **81**, 214 106 (2010).
- [6] K. Berland, T. Andersson, P. Hyldgaard. *Phys. Rev. B* **84**, 245 313 (2011).
- [7] J. Ulloa, P. Koenraad, M. Hopkinson. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083 103 (2008).
- [8] V. Liuolia, S. Marcinkevicius, D. Billingsley, M. Shatalov, J. Yang, R. Gaska, M. Shur. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242 104 (2012).
- [9] F. Sommer, R. Singh, E. Mittemeijer. *J. Alloys Comp.* **467**, 142 (2009).
- [10] Р.А. Свелин. Термодинамика твердого состояния. Металлургия, М. (1968). 316 с.
- [11] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [12] D. Perez, L. Lewis. *Phys. Rev. E* **74**, 031 609 (2006).
- [13] M. Strobel, K.-H. Heinig, W. Moller. *Phys. Rev. B* **64**, 031 609 (2001).
- [14] P. Maugis, F. Soisson, L. Lae. *Defect Diffusion Forum* **237–240**, 671 (2005).
- [15] В.В. Светухин, П.Е. Львов. *Письма в ЖТФ* **26**, 22, 15 (2000).
- [16] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. *J. Nucl. Mater.* **384**, 96 (2009).
- [17] П.Е. Львов, В.В. Светухин, А.В. Обухов. *ФТТ* **53**, 394 (2011).
- [18] S. Goodman, S. Brener. *J. Low. Met. Trans.* **4**, 2363 (1973).
- [19] S. Goodman, S. Brener. *J. Low. Met. Trans.* **4**, 2371 (1973).
- [20] S. He, N. van Dijk, M. Paladugu, H. Schut, J. Kohlbrecher, F. Tichelaar, S. van der Zwaag. *Phys. Rev. B* **82**, 174 111 (2010).
- [21] R. Becker. *Ann. Phys. (Leipzig)* **32**, 128 (1938).
- [22] J. Schmelzer, G. Boltachev. *J. Chem. Phys.* **124**, 194 503 (2006).
- [23] A. Abyzov, J. Schmelzer. *J. Chem. Phys.* **127**, 114 504 (2007).
- [24] V. Slezov. *Kinetics of first-order phase transitions*. Wiley-VCH (2009). 415 p.
- [25] V. Svetukhin, P. L'vov, E. Gaganidze, M. Tikhonchev, C. Dethloff. *J. Nucl. Mater.* **415**, 205 (2011).
- [26] V. Svetukhin, P. L'vov, M. Tikhonchev, E. Gaganidze, N. Krestina. *J. Nucl. Mater.* **437**, in press (2013).
- [27] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [28] J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.* **30**, 1121 (1959).
- [29] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
- [30] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [31] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. *УФН* **128**, 193 (1979).
- [32] J. Schmelzer, V. Baidakov, G. Boltachev. *J. Chem. Phys.* **119**, 6166 (2003).
- [33] П.Е. Львов, В.В. Светухин. *ФТТ* **54**, 130 (2012).