

СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ И ВАКАНСИЙ НА МЕЖФАЗНЫХ И АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ В СПЛАВАХ

К. Д. Белащенко, В. Г. Вакс

Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 декабря 1996 г.

Исследуется равновесное распределение примесей малой концентрации или вакансий в области когерентной межфазной границы или антифазной границы в бинарном сплаве. Приводится общее выражение для свободной энергии неоднородного многокомпонентного сплава, обобщающее выведенное ранее для бинарного сплава. В приближениях среднего поля и парных кластеров из этого выражения получены явные формулы для концентрационного профиля примесей $c_{im}(x)$ через распределение основных компонент сплава вблизи границы. Вид этого профиля определяется «потенциалом предпочтения» P , характеризующим притяжение примеси к той или другой компоненте сплава, а также температурой T и температурой фазового перехода T_c . При малых значениях P/T примеси сегрегируют на межфазной границе, и степень этой сегрегации, т. е. величина максимума $c_{im}(x)$ в области границы, экспоненциально растет с ростом отношения T_c/T . При $P \neq 0$ профиль $c_{im}(x)$ вблизи межфазной границы асимметричен, и с ростом P/T он принимает вид «размытой ступени». При этом максимум в $c_{im}(x)$ уменьшается, и при некотором $|P| \gtrsim T_c$ исчезает. Сегрегация на антифазной границе исследуется на примере упорядочения по типу CuZn в ОЦК-сплаве. При этом вид $c_{im}(x)$ вблизи антифазной границы существенно зависит как от вида потенциала P , так и от стехиометричности сплава. При малых P примеси сегрегируют на антифазной границе, а при немалых P возможна также и «антисегрегация», т. е. уменьшение концентрации примесей на антифазной границе по сравнению с ее величиной внутри антифазных доменов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Явления сегрегации примесей на различных поверхностях раздела известны и важны для многих проблем физики твердого тела. Известным примером является зернограничная сегрегация, т. е. повышение концентрации примесей на границах зерен в поликристалле по сравнению с ее величиной внутри зерен [1]. Эту сегрегацию принято объяснять эффектом притяжения примесей к границе зерна, подобно образованию примесных «облаков Котрелла» вокруг дислокаций. При этом межзеренная граница рассматривается как ряд краевых дислокаций, что для малоугловых границ справедливо и количественно. Тогда если предположить, что расположение примесей в решетке определяется в основном геометрическим фактором, то область локального сжатия вблизи ядра дислокации должна притягивать «маленькие» примеси, размер которых r_{im} меньше размера основной компоненты r_0 , а область локального растяжения — «большие» примеси с $r_{im} > r_0$, так что и те, и другие примеси должны сегрегировать на границе. Наличие зернограничной сегрегации подтверждено многими экспериментами и важно для широкого круга свойств поликристаллов — механических, коррозионных и других [1].

Явления сегрегации на границах, не связанных с наличием дислокаций или других дефектов решетки, изучены в значительно меньшей степени. Такими границами являются межфазные границы, возникающие при когерентном распаде сплава на области разной концентрации, и антифазные границы, осуществляющие когерентное сопряжение различным образом упорядоченных областей, антифазных доменов в упорядочиваемом сплаве. Наличие какого-либо универсального механизма сегрегации типа притяжения примеси к дислокации здесь не очевидно. В то же время сегрегация на таких границах может существенно влиять на свойства реальных распадающихся или упорядочивающихся сплавов.

Частным случаем примесей в сплавах замещения являются вакансии. Их возможная сегрегация на межфазных границах или антифазных границах обсуждалась в ряде работ [2–8] в связи с кинетикой фазовых превращений распада или упорядочения сплавов. Интерес к данной проблеме связан с тем, что перераспределение атомов по узлам решетки при таких фазовых превращениях реально осуществляется именно по вакансионному механизму путем обмена положением атома одной из основных компонент сплава, например A или B , в бинарном сплаве замещения AB , с соседней вакансией. Поэтому эффекты неоднородного распределения вакансий, в частности, их возможной сегрегации на межфазных границах в процессе роста выделений при распаде сплава или на антифазных границах в процессе роста антифазных доменов при упорядочении, могут существенно влиять на эволюцию микроструктуры. В то же время в простой модели «прямого обмена» положениями атомов A и B , используемой в большинстве теоретических работ, эти эффекты не учитываются.

Однако сегрегация вакансий на межфазных и антифазных границах в работах [2–8] обсуждалась только качественно и только для некоторых специальных моделей, а выводы разных авторов о степени сегрегации заметно расходятся. Так, при моделировании методом Монте-Карло спинодального распада в двумерной модели сплава AB с вакансиями (ABv -сплава) Ялдрам и Биндер [2, 3] заключили, что при малой концентрации вакансий заметной их сегрегации на межфазных границах не происходит, хотя приводимые ими изображения моделированных структур не исключают такой сегрегации. Фратцль и Пенроуз [4] заметили, что для использованной в [2] модели ABv -сплава со взаимодействиями ближайших соседей, равными $V^{AA} = V^{BB} = V^{Av} = V^{Bv} = V^{vv} = 0$, $V^{AB} > 0$, необходимость сегрегации вакансий на межфазных границах следует уже из термодинамических соображений, поскольку при этом разрывается часть «отталкивательных» связей A – B . Моделирование по методу Монте-Карло в [4] дало косвенные подтверждения наличия такой сегрегации, но без количественных оценок. В работах [5, 6] выполнялось моделирование методом Монте-Карло кинетики упорядочения по типу $B2$ (по типу $CuZn$ [9]) для двумерной и трехмерной моделей сплава со взаимодействием ближайших соседей: $V^{AA} = V^{BB} = V^{Av} = V^{Bv} = V^{vv} = 0$, $V^{AB} < 0$. Было показано наличие сегрегации на антифазных границах, но ее количественные характеристики не обсуждались. Чен и др. [7, 8] рассмотрели сегрегацию вакансий в двумерных моделях работ [2] и [5] на основе приближенного уравнения для эволюции локальных концентраций, предложенного Ченом ранее [10]. Отметим, что смысл этого уравнения не вполне ясен, поскольку его стационарные решения не переходят в равновесные результаты, соответствующие используемым приближениям среднего поля или парных кластеров. Для сегрегации вакансий на межфазных и антифазных границах в [7, 8] были получены очень большие значения, на порядок большие, чем при моделировании методом Монте-Карло [2] или в настоящей работе, что является, видимо, еще одним указанием на ненадежность уравнения, предложенного в работе [10].

В недавних работах [11, 12] развивается последовательный подход к описанию распределений локальных концентраций в сплавах при произвольной степени неравновесности. Применение этого подхода к исследованиям кинетики фазовых превращений позволило получить ряд новых результатов [12–15]. В настоящей работе данный подход применяется к исследованию сегрегации примесей на межфазных и антифазных границах.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ НЕОДНОРОДНОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА

Обсудим сначала рассматриваемую проблему и используемые предположения более подробно. Рассматривается тройной сплав замещения, в котором концентрация одной из компонент, например вакансий в сплаве ABv , настолько мала, что взаимодействием этих примесей друг с другом и их влиянием на термодинамику фазовых превращений можно пренебречь. При этом равновесное распределение таких примесей определяется только взаимодействием с основными компонентами сплава. Тогда если имеется несколько сортов таких примесей, то их распределения не зависят друг от друга, и приводимые ниже выражения можно применять для примесей каждого сорта. Для упрощения обозначений мы будем использовать символ v для примесей любого сорта, не только вакансий. Предполагается, что в результате фазового превращения, происшедшего при температуре, большей рассматриваемой температуры T , в сплаве возникла граница между двумя равновесными фазами. Эту границу мы называем межфазной, если она разделяет неупорядоченные фазы с разной концентрацией c , и антифазной, если области по разные стороны от границы соответствуют антифазным доменам с разной ориентацией, но одинаковой средней по подрешеткам концентрацией c . Случай межфазной границы между неупорядоченной и упорядоченной фазами (возможный при фазовых превращениях распада с упорядочением [14]) для простоты обсуждаться не будет, хотя общие формулы настоящего раздела можно применить и к этому случаю. Рассматриваемая граница предполагается неподвижной, а распределения как основных компонент A и B , так и примесных атомов вблизи нее — равновесными. В случае движущихся границ это предположение означает, что времена релаксации данных атомных распределений предполагаются много меньшими, чем времена существенных перемещений границы, что для рассматриваемых границ малой кривизны обычно выполнено [13].

Для исследования как обсуждаемой, так и других проблем теории неоднородных систем удобно рассматривать свободную энергию неоднородного состояния F . Для бинарных сплавов с произвольной степенью неравновесности эта величина была микроскопически определена и исследовалась в [11]. Было показано, в частности, что эта свободная энергия имеет фундаментальное свойство не возрастать при самопроизвольных процессах в системе аналогично неубывающей энтропии Больцмана. В этом разделе мы приведем необходимые обобщения результатов работы [11] на случай многокомпонентных сплавов.

Будем рассматривать сплав замещения, содержащий атомы m различных сортов $p = p_1, p_2, \dots, p_m$. Различные распределения атомов по узлам решетки будем описывать, как обычно, задавая набор величин $\{n_{pi}\}$, где оператор заполнения n_{pi} , равен единице, если узел i занят атомом сорта p , и нулю в других случаях. В рассматриваемом сплаве замещения величины n_{pi} при каждом i связаны соотношением $\sum_p n_{pi} = 1$, так что только $m - 1$ из них являются независимыми. Удобно обозначать эти независимые опе-

раторы специальными символами, например, греческими буквами: $(n_{pi})_{indep} = n_{\alpha i}$, а остающийся оператор, который мы будем обозначать n_{Bi} , выражать через эти независимые $n_{\alpha i}$:

$$n_{Bi} = 1 - \sum_{\alpha} n_{\alpha i}. \quad (1)$$

Так, для AB_v сплава мы полагаем: $v = \alpha_1$, $A = \alpha_2$, и $n_{Bi} = 1 - n_{A_i} - n_{v_i}$.

Энергия сплава, выраженная через все операторы n_{pi} , имеет вид конфигурационного гамильтониана H общего вида:

$$H = \sum_p \Phi_i^p n_{pi} + \frac{1}{2!} \sum_{pq, ij} V_{ij}^{pq} n_{pi} n_{qj} + \frac{1}{3!} \sum_{pqr, ijk} V_{ijk}^{pqr} n_{pi} n_{qj} n_{rk} + \dots, \quad (2)$$

где величины Φ_i^p — возможные внешние поля (присутствующие, если не все узлы решетки эквивалентны, например, вследствие наличия дефектов решетки), и $V_{i\dots j}^{p\dots q}$ — потенциалы взаимодействия. При этом эффекты быстрых электронных и фоновых движений предполагаются включенными в адиабатически усредненные значения конфигурационных потенциалов $V_{i\dots j}^{p\dots q}$.

После исключения операторов n_{Bi} по соотношению (1), т.е. в терминах только независимых операторов $n_{\alpha i}$, гамильтониан (2) принимает вид

$$H = E_0 + \sum_{\alpha i} \varphi_i^{\alpha} n_{\alpha i} + H_{int}, \quad (3a)$$

$$H_{int} = \sum_{\alpha\beta, i>j} v_{ij}^{\alpha\beta} n_{\alpha i} n_{\beta j} + \sum_{\alpha\beta\gamma, i>j>k} v_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} n_{\alpha i} n_{\beta j} n_{\gamma k} + \dots, \quad (3b)$$

где величины E_0 , φ_i^{α} и $v_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}$ линейно выражаются через поля Φ_i^p и потенциалы $V_{i\dots j}^{p\dots q}$ в уравнении (2). В частности, для конфигурационных полей φ_i^{α} и парных конфигурационных взаимодействий $v_{ij}^{\alpha\beta}$ имеем

$$\varphi_i^{\alpha} = (\Phi_i^{\alpha} - \Phi_i^{\beta}) + \sum_j (V^{\alpha\beta} - V^{\beta\beta})_{ij} + \sum_{j>k} (V^{\alpha\beta\beta} - V^{\beta\beta\beta})_{ijk} + \dots, \quad (4a)$$

$$v_{ij}^{\alpha\beta} = (V^{\alpha\beta} - V^{\alpha\beta} - V^{\beta\beta} + V^{\beta\beta})_{ij} + \sum_k (V^{\alpha\beta\beta} - V^{\alpha\beta\beta} - V^{\beta\beta\beta} + V^{\beta\beta\beta})_{ijk} + \dots \quad (4b)$$

Различные макроскопические состояния сплава мы описываем через функцию распределения атомов по узлам, т.е. через вероятность $P\{n_{\alpha i}\}$ найти в этом состоянии данный набор чисел заполнения $\{n_{\alpha i}\}$. Поскольку $n_{\alpha i}$ являются операторами проектирования: $n_{\alpha i} n_{\beta i} = \delta_{\alpha\beta} n_{\alpha i}$, общее выражение для функции распределения $P\{n_{\alpha i}\}$ всегда можно записать в виде «обобщенного распределения Гиббса» [11]:

$$P\{n_{\alpha i}\} = \exp \left[\beta \left(\Omega + \sum_{\alpha i} \lambda_i^{\alpha} n_{\alpha i} - Q \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь $\beta = 1/T$ есть обратная температура; корреляционный член Q есть аналог гамильтониана взаимодействия H_{int} в (3b):

$$Q = \sum_{\alpha\beta, i>j} a_{ij}^{\alpha\beta} n_{\alpha i} n_{\beta j} + \sum_{\alpha\beta\gamma, i>j>k} a_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} n_{\alpha i} n_{\beta j} n_{\gamma k} + \dots, \quad (6)$$

а обобщенный термодинамический потенциал Ω определяется из условия нормировки:

$$\Omega = -T \ln \text{Tr} \exp \left[\beta \left(\sum_{\alpha i} \lambda_i^\alpha n_{\alpha i} - Q \right) \right], \quad (7)$$

где символ $\text{Tr}(\dots)$ означает суммирование по всем конфигурационным состояниям, т. е. по всем наборам чисел заполнения $\{n_{\alpha i}\}$.

Будем обозначать среднее заполнение $\langle n_{pi} \rangle$ узла i атомом сорта p («локальную концентрацию») как c_{pi} , а среднее от произведения операторов $\langle n_{\alpha i} n_{\beta j} \dots n_{\gamma k} \rangle$ как $g_{ij\dots k}^{\alpha\beta\dots\gamma}$, где обозначение $\langle(\dots)\rangle \equiv \text{Tr}[(\dots)P]$ означает усреднение по распределению (5). Тогда, если определить свободную энергию $F = F\{c_{\alpha i}, g_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}\}$ соотношением, аналогичным уравнению (23) в [11]:

$$F = \Omega + \left\langle H + \sum_{\alpha i} \lambda_i^\alpha n_{\alpha i} - Q \right\rangle, \quad (8)$$

производные F по ее аргументам выражаются через величины φ , λ , v и a в уравнениях (3)–(6) таким образом:

$$\partial F / \partial c_{\alpha i} = \varphi_i^\alpha + \lambda_i^\alpha, \quad (9a)$$

$$\partial F / \partial g_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta} = v_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta} - a_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}. \quad (9b)$$

Следуя работе [11], можно доказать, что свободная энергия (8) никогда не возрастает при спонтанной эволюции системы (доказательство аналогично приведенному в [11], отличаясь в основном только переобозначением индексов). Поэтому в стационарном, или равновесном состоянии свободная энергия F должна иметь минимум по своим аргументам $c_{\alpha i}$ и $g_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}$ при условии постоянства числа частиц каждого сорта $N_\alpha = \sum_i c_{\alpha i}$. Для производной $F_{\alpha i} \equiv \partial F / \partial c_{\alpha i}$ это дает уравнение условного минимума

$$F_{\alpha i} = \mu_\alpha = \text{const}, \quad (10)$$

где множитель Лагранжа μ_α имеет смысл химического потенциала. Условия минимальности по $g_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}$ не имеют ограничений, так что производная в левой части уравнения (9b) должна обращаться в нуль:

$$a_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta} = v_{i\dots j}^{\alpha\dots\beta}. \quad (11)$$

Соотношения (10), (11) аналогичны по виду обычным уравнениям равновесия Гиббса для однородных систем. Однако в рассматриваемом неоднородном сплаве локальные концентрации $c_{\alpha i}$ меняются с номером узла i и должны определяться из системы нелинейных уравнений (10), (11) и граничных условий.

Для реальных расчетов свободной энергии можно использовать различные приближенные методы статистической физики, аналогичные используемым для однородных систем, такие как приближение среднего поля, метод кластерных полей [16–18] и метод вариации кластеров [18, 19]. Простейшим и наиболее употребительным методом

является приближение среднего поля. При этом свободная энергия (8) выписывается аналитически [12], и производная $F_{\alpha i}$ в (10) имеет вид

$$F_{\alpha i} = T \ln \frac{c_{\alpha i}}{c_{B i}} + \varphi_i^{\alpha} + \sum_{\beta j} v_{ij}^{\alpha\beta} c_{\beta j}. \quad (12)$$

Здесь $c_{B i} = 1 - \sum_{\alpha} c_{\alpha i}$, использованы уравнения равновесия (11) и для упрощения формул рассматривается случай наличия в гамильтонианах (2), (3) только парных взаимодействий.

Кластерные методы являются, вообще говоря, более точными, чем приближение среднего поля [16–20]. При этом метод кластерных полей (в отличие от более сложного метода вариации кластеров) легко обобщается также и на случай неоднородного сплава. В частности, в простейшем варианте метода кластерных полей — приближении парных кластеров, совпадающем с аналогичным приближением метода вариации кластеров, — свободная энергия неоднородного бинарного сплава $F\{c_{A i}\}$, как и в приближении среднего поля, выписывается аналитически и приведена в работах [16, 17]. Для многокомпонентного сплава явное аналитическое выражение в приближении парных кластеров для $F\{c_{\alpha i}\}$ в общем случае выписать не удается: возникающие алгебраические уравнения имеют более высокую степень, чем вторая [16–18]. Однако для рассматриваемого в настоящей работе случая сплава ABv с малой концентрацией примесей, $c_{v i} \ll 1$, выражения для F и $F_{\alpha i}$ в приближении парных кластеров также можно найти аналитически.

Для упрощения обозначений ниже при рассмотрении сплава ABv мы будем опускать индексы основных компонент A и B , заменяя

$$c_{A i} \rightarrow c_i, \quad c_{B i} \simeq 1 - c_i \rightarrow c'_i, \quad v_{ij}^{AA} = V_{ij}^{AA} - 2V_{ij}^{AB} + V_{ij}^{BB} \rightarrow v_{ij}. \quad (13)$$

Тогда, используя методы работ [16–18], для производных $F_{\alpha i}$ в ABv -сплаве при $c_{v i} \ll 1$ получим

$$F_{A i} = \frac{\partial F}{\partial c_i} = \varphi_i^A + T \ln \frac{c_i}{c'_i} + T \sum_{j \neq i} \ln \left[1 - f_{ij} c_j \frac{2}{R_{ij} + 1 + f_{ij}(c_i + c_j)} \right], \quad (14a)$$

$$F_{v i} = \frac{\partial F}{\partial c_{v i}} = \varphi_i^v + T \ln \frac{c_{v i}}{c'_i} - T \sum_{j \neq i} \ln \left[1 + f_{ij}^v c_j \frac{2}{R_{ij} + 1 + f_{ij}(c_i - c_j)} \right]. \quad (14b)$$

Здесь $f_{ij} = f(v_{ij})$ или $f_{ij}^v = f(v_{ij}^v)$ есть функция Майера для потенциала v_{ij} или v_{ij}^v :

$$f_{ij} = \exp(-\beta v_{ij}) - 1, \quad f_{ij}^v = \exp(-\beta v_{ij}^v) - 1, \quad (15)$$

а функция R_{ij} имеет вид

$$R_{ij} = [1 + 2f_{ij}(c_i c'_j + c'_i c_j) + f_{ij}^2 (c_i - c_j)^2]^{1/2}. \quad (16)$$

Заметим, что слагаемые с $j = i$ в суммах по j в уравнениях (14) отсутствуют. Это можно описывать, полагая $v_{ii} = v_{ii}^{Av} = 0$. Отметим также, что выражение (14a) для $F_{A i}$ совпадает с выведенным ранее для беспримесного бинарного сплава AB [17], поскольку вклад примесей в эту величину при малых $c_{v i}$ пропорционален $c_{v i}$ и в нулевом приближении (14a) опущен.

При использовании высших приближений метода кластерных полей, таких как тетраэдрическое, октаэдрическое, и т. д. (которые нужно использовать, например, для адекватного описания упорядочений в ГЦК-сплавах [17]), вычисление F и $F_{\alpha i}$ для неоднородного AB - или ABv -сплавов требует решения для каждого узла решетки i алгебраических уравнений высших степеней — четвертой, шестой и т. д. Однако это не приводит к принципиальным трудностям, и при исследовании конкретных проблем может выполняться численными методами.

3. ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ABv -СПЛАВЕ

Равновесные распределения компонент в неоднородном сплаве можно найти из уравнений (10), используя то или иное приближение для свободной энергии $F\{c_{\alpha i}\}$. Ниже мы будем использовать приближения среднего поля (12) и парных кластеров (14), для которых распределение примесей c_{vi} можно выразить через распределение основных компонент в общем виде.

Воспользуемся сначала более простым приближением среднего поля. Для упрощения формул вместо потенциала взаимодействия v_{ij}^{Av} из (46) удобно использовать потенциал P_{ij} , равный разности конфигурационных потенциалов в бинарных сплавах Bv и Av :

$$P_{ij} = (V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{Bv} + V_{ij}^{vv}) - (V_{ij}^{AA} - 2V_{ij}^{Av} + V_{ij}^{vv}). \quad (17)$$

При положительных P_{ij} примеси энергетически выгоднее находиться в области, обогащенной атомами B , а при отрицательном P_{ij} — в области, обогащенной атомами A . Поэтому величины P_{ij} мы будем называть «потенциалом предпочтения» для примеси. Потенциал v_{ij}^{Av} из (46) выражается через v_{ij} и P_{ij} как $v_{ij}^{Av} = (v_{ij} + P_{ij})/2$, а уравнения равновесия (10) в приближении среднего поля принимают вид

$$T \ln \frac{c_i}{c'_i} + \varphi_i^A + \sum_j v_{ij} c_j = \mu_A, \quad (18a)$$

$$T \ln \frac{c_{vi}}{c'_i} + \varphi_i^v + \frac{1}{2} \sum_j (v_{ij} + P_{ij}) c_j = \mu_v. \quad (18b)$$

Исключая из уравнений (18) члены с конфигурационным взаимодействием v_{ij} , получаем выражение для локальной концентрации примеси c_{vi} в форме, симметричной относительно обеих основных компонент сплава:

$$c_{vi} = A(c_i c'_i)^{1/2} \exp \left[-\beta \left(\tilde{\varphi}_i^v + \frac{1}{2} \sum_j P_{ij} c_j \right) \right]. \quad (19)$$

Здесь значение константы $A = \exp(\beta\mu_v - \beta\mu_A/2)$ определяется из граничных условий, например, из равновесного значения c_{vi} вдали от рассматриваемой межфазной или антифазной границы, а эффективное поле для примесей $\tilde{\varphi}_i^v$ связано с величинами Φ_i^p и V_{ij}^{pq} в (2) соотношением

$$\tilde{\varphi}_i^v = \Phi_i^v - \frac{1}{2}(\Phi_i^A + \Phi_i^B) + \sum_j \left[V_{ij}^{Bv} - \frac{1}{2}(V_{ij}^{AB} + V_{ij}^{BB}) \right]. \quad (20)$$

Заметим, что в рассматриваемом неоднородном сплаве потенциалы V_{ij}^{pq} в (20) могут зависеть не только от расстояния между узлами $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, но и от абсолютного положения узла \mathbf{r}_i , так что последняя сумма в (20) также может зависеть от \mathbf{r}_i .

Обсудим теперь распределение примесей в приближении парных кластеров (14). В этом случае локальная концентрация c_{vi} зависит, вообще говоря, не только от c_i , c'_i и P_{ij} , но и от взаимодействий основных компонент v_{ij} . Для удобства сравнения с результатом в приближении среднего поля (19) мы приведем выражение в приближении парных кластеров для c_{vi} в виде, аналогичном соотношению (19):

$$c_{vi} = A(c_i c'_i)^{1/2} \exp(-\beta \bar{\varphi}_i^v + S_i). \quad (21)$$

Здесь величины A и $\bar{\varphi}_i^v$ — те же, что в (19), а S_i дается выражением

$$S_i = \sum_j \left[\frac{1}{2} \ln(1 - f_{ij} c_j b_{ij}) + \ln(1 + f_{ij}^v c_j b_{ij}^v) \right], \quad (22)$$

где через b_{ij} или b_{ij}^v обозначен последний сомножитель второго члена в квадратных скобках в формуле (14а) или (14б), значения c_i определяются из уравнения равновесия $F_{Ai} = \mu_A = \text{const}$ и F_{Ai} дается выражением (14а).

Приближение среднего поля применимо в случае, если каждый из потенциалов v_{ij} и v_{ij}^v мал по сравнению с температурой [17]: $\beta v_{ij}, \beta v_{ij}^v \ll 1$. При этом $b_{ij} \simeq b_{ij}^v \simeq 1$, $f_{ij} \simeq -\beta v_{ij}$, $f_{ij}^v \simeq -\beta(v_{ij} + P_{ij})/2$, и уравнение (21) переходит в (19). Если же $\beta v_{ij}, \beta v_{ij}^v$ не малы (например, при наличии сильных отталкивательных взаимодействий с $\beta v_{ij} \gtrsim 1$ [16]), кластерные приближения могут существенно уточнять приближение среднего поля.

Соотношения (18)–(21) могут применяться к самым разным проблемам физики неоднородных сплавов, в частности, к исследованию упоминавшейся зернограничной сегрегации, когда поля Φ_i^p в уравнениях (2), (20) включают упругие вклады, связанные с границами зерен. Ниже мы применяем эти соотношения к изучению распределения примесей вблизи межфазных и антифазных границ.

4. СЕГРЕГАЦИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

Рассмотрим сначала случай межфазной границы между двумя неупорядоченными фазами 1 и 2. Вдали от этой границы, т.е. в области однородной фазы 1 или фазы 2, концентрации c_i имеют постоянное значение, равное c_1 или c_2 , где c_1 и c_2 определяются из уравнений равновесия фаз:

$$\Omega(c_1) = \Omega(c_2), \quad \mu_A(c_1) = \mu_A(c_2). \quad (23)$$

Здесь $\Omega(c_\nu) = f(c_\nu) - c_\nu \mu_A(c_\nu)$, а $f(c_\nu)$ есть свободная энергия, отнесенная к одному узлу фазы ν , где ν равно 1 или 2. При этом вклад примесей в уравнения (23) пропорционален их концентрации $c_{\nu i}$, т.е. пренебрежимо мал.

В рассматриваемой модели с парным взаимодействием значения $c_1(T)$ и $c_2(T)$ на фазовой диаграмме c, T расположены симметрично относительно среднего значения $c = 1/2$. Поэтому вместо локальной концентрации c_i удобно ввести переменную

$\xi_i = c_i - 1/2$. Тогда отрицательные, положительные или нулевые значения ξ_i соответствуют фазе 1, фазе 2, или межфазной границе, а вдали от межфазной границы в фазе 1 или 2 имеем: $c_1 = 1/2 - \xi_0$, $c_2 = 1/2 + \xi_0$, где ξ_0 определяется из уравнений (23).

Воспользуемся сначала приближением среднего поля. При этом решение уравнений (23) для кривой равновесия фаз (бинодали) можно записать в виде

$$\xi_0 = \frac{1}{2} \operatorname{th}(2\xi_0 T_c/T). \quad (24)$$

Здесь T_c — критическая температура, которая в используемом приближении среднего поля равна $(-v_0/4)$, где $v_0 = \sum_j v_{ij}$, и в рассматриваемых однородных фазах потенциалы v_{ij} и v_0 не зависят от координаты узла r_i .

Для упрощения формул будем считать, что и при наличии межфазной границы потенциалы $v_{ij}^{\alpha\beta}$ зависят только от расстояний $r_i - r_j$, а внешние поля φ_i^α отсутствуют. Определяя константу A в (19), например, через равновесное значение примесей в первой фазе $c_\nu(1)$, приходим к следующему выражению для распределения примесей:

$$c_{\nu i} = c_\nu(1) \left(\frac{1 - 4\xi_i^2}{1 - 4\xi_0^2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2}\beta \sum_j P_{ij}(\xi_0 + \xi_j) \right]. \quad (25)$$

Если использовать граничное условие не в первой, а во второй фазе, то $c_\nu(1)$ в формуле (25) заменится на $c_\nu(2) = c_\nu(1) \exp(-\beta\xi_0 \sum_j P_{ij})$, а ξ_0 на $-\xi_0$.

Обсудим вид распределения (25) вблизи межфазной границы. Видно, во-первых, что в отсутствие потенциала предпочтения, т. е. когда $P_{ij} = 0$ и $c_\nu(2) = c_\nu(1) = c_{\nu 0}$, это распределение имеет максимум c_ν^{max} при $\xi_i = 0$, т. е. на межфазной границе

$$c_\nu^{max} = c_{\nu 0}(1 - 4\xi_0^2)^{-1/2}, \quad (26)$$

где значение $\xi_0 = \xi_0(T)$ определяется уравнением бинодали (24). При низких температурах, $T \ll T_c$, разность $\xi_0 - 1/2$ экспоненциально мала и сегрегация примесей на межфазной границе по уравнению (26) экспоненциально растет. Фактически, однако, равновесные значения концентрации примесей (25), (26) при низких T могут и не достигаться, вследствие замедления кинетических процессов диффузии атомов при этих T .

Физически эта сегрегация примесей на межфазной границе при $P = 0$ связана в основном, видимо, с энтропийными, а не с энергетическими эффектами. Обращение в нуль потенциала предпочтения (17) подразумевает, что энергия притяжения примеси к обоим чистым компонентам сплава одинакова, а выражение (19) для $c_{\nu i}$ при $P = 0$ содержит вклады только энтропийных, но не энергетических слагаемых уравнений (18). И хотя использование при выводе (19) уравнения равновесия (18а) делает такое разделение вкладов не вполне однозначным, эти замечания указывают, во всяком случае, на важность энтропийных вкладов для сегрегации на межфазной границе. В связи с этим высказывавшиеся в [4] соображения о чисто «энергетическом» происхождении данной сегрегации кажутся по крайней мере не полными.

Если потенциал предпочтения P не равен нулю, то распределение примесей асимметрично относительно межфазной границы с разными значениями $c_\nu(1)$ и $c_\nu(2)$ в чистых фазах 1 и 2, и максимум $c_{\nu i}$ смещен в сторону фазы ν , обогащенной примесью. С ростом $|P|$ это смещение растет, а превышение максимума c_ν^{max} над объемным значением $c_\nu(\nu)$ уменьшается. При некоторых значениях $|P_{ij}| \sim |v_{ij}|$ этот максимум исчезает, и профиль $c_{\nu i}$ принимает вид размытой ступени, см. рис. 1 и 2.

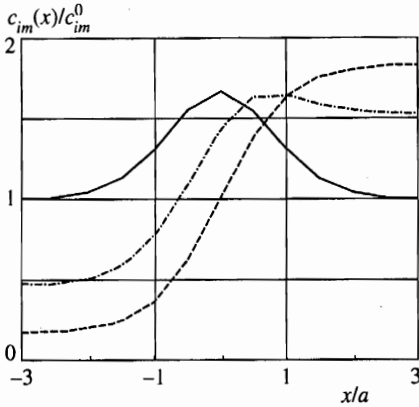


Рис. 1

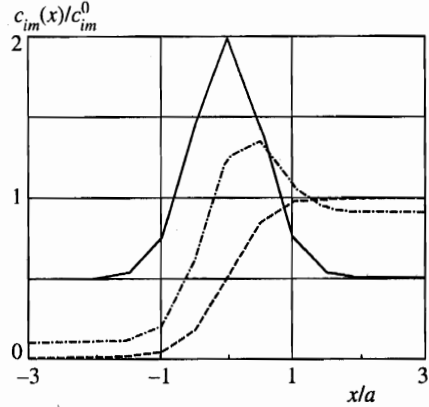


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационный профиль примесей $c_{im}(x_i)$ вблизи межфазной границы, лежащей в плоскости $[1,0,0]$ ОЦК-сплава с постоянной решеткой a , вычисленный в приближении парных кластеров для $T = 0.75T_c$. Для ясности рисунка значения $c_{im}(x_i)$ в дискретных точках с $x_i = na$ и $x_i = (n \pm 1/2)a$ соединены прямыми линиями. Конфигурационный потенциал $v_{ij} < 0$ соответствует взаимодействию только ближайших соседей, а сплошная, штрихпунктирная и штриховая линии соответствуют потенциалу предпочтения P_{ij} , равному $0, v_{ij}/2$ и v_{ij}

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для $T = 0.5T_c$

Обсудим теперь распределение c_{vi} в приближении парных кластеров (21). При этом вместо (25) получаем

$$c_{vi} = c_v(1) \left(\frac{1 - 4\xi_i^2}{1 - 4\xi_0^2} \right)^{1/2} \exp [S_i - S(c_1)], \tag{27}$$

где S_i — то же, что в (21), а $S(c_1)$ соответствует замене всех c_i и c_j в (22) на c_1 . Значения c_1 и c_2 определяются уравнением бинодали (23) со следующими выражениями [16] для $\Omega(c_\nu)$ и $\mu_A(c_\nu)$:

$$\Omega(c_\nu) = T \ln c'_\nu - T \sum_j \ln [1 - c_\nu^2 f_{ij} b_{ij}(c_\nu)], \tag{28a}$$

$$\mu_A(c_\nu) = T \ln \frac{c_\nu}{c'_\nu} + T \sum_j \ln [1 - c_\nu f_{ij} b_{ij}(c_\nu)], \tag{28б}$$

где $b_{ij}(c_\nu)$ — то же, что в (22), при значениях $c_i = c_j = c_\nu$.

Численные расчеты по уравнениям (25)–(28) показывают, что для обычных моделей взаимодействий и не слишком низких температур, $T \gtrsim T_c/2$, распределения (25) в приближении среднего поля и (27) в приближении парных кластеров оказываются сходными. Степень сегрегации в приближении парных кластеров оказывается несколько большей, однако различия в концентрационном профиле обычно не превышают 10%.

На рис. 1 и 2 мы приводим некоторые результаты расчетов концентрационного профиля примесей $c_{im}(x_i) = c_{vi}$ вблизи межфазных границ. Рассматривается модель ОЦК-сплава со взаимодействием v_{ij} ближайших соседей при нескольких значениях потенциала предпочтения P_{ij} . Межфазная граница считается плоской и проходящей через плоскость $[1,0,0]$ со значением $x = x_i = 0$. Нормирующая константа c_{im}^0 выбрана равной полусумме объемных значений концентрации примеси в фазах 1 и 2: $c_{im}^0 = [c_v(1) + c_v(2)]/2$. Распределение c_i основных компонент сплава (т.е. структура самой межфазной границы) находилось минимизацией по c_i свободной энергии $F\{c_i\}$ с должными граничными условиями, что технически проще, чем решать уравнения $F_{Ai} = \text{const}$ типа (18а). После этого $c_{im}(x_i) = c_{vi}$ вычислялось по уравнениям (25) или (27).

Результаты расчетов, представленные на рис. 1 и 2, получены с использованием приближения парных кластеров. Эти результаты иллюстрируют обсуждавшиеся общие особенности сегрегации примесей на межфазных границах. Видно, в частности, что при больших $|P_{ij}| \gtrsim |v_{ij}|$ максимум в c_{im} вблизи межфазных границ исчезает и профиль принимает вид размытой ступени. Отметим также, что степень сегрегации в наших расчетах (как в приближении парных кластеров, так и в приближении среднего поля) кажется сходной по порядку величины с той, которая визуальнo наблюдалась в расчетах методом Монте-Карло [2]. В то же время в работе [7] получены почти на порядок большие значения степени сегрегации, что кажется еще одним указанием на ненадежность уравнений работы [10], использовавшихся в [7].

5. СЕГРЕГАЦИЯ НА АНТИФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

Сегрегацию на антифазных границах мы будем рассматривать на примере упорядочения по типу $B2$ (или CuZn [9]) в ОЦК-структуре. В упорядоченной фазе исходная ОЦК решетка распадается на две кубические подрешетки, смещенные на вектор трансляции $(a/2, a/2, a/2)$, и в одной из этих подрешеток концентрация атомов A больше, а в другой меньше, чем среднее по сплаву значение $c = c_0$. Для описания неоднородных состояний такого сплава, в частности, антифазных границ, удобно для каждого узла i ввести локальную среднюю концентрацию \bar{c}_i и параметр порядка η_i , определяя их, например, с помощью усреднения по ближайшим соседям [13]:

$$\bar{c}_i = \frac{1}{2} \left(c_i + \frac{1}{8} \sum_{j=nn(i)} c_j \right), \quad \eta_i = \frac{1}{2} \left(c_i - \frac{1}{8} \sum_{j=nn(i)} c_j \right) \exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{r}_i). \quad (29)$$

Здесь индекс $nn(i)$ у суммы означает суммирование по всем ближайшим соседям узла i , \mathbf{r}_i — координата этого узла, а $\mathbf{k}_s = (1, 1, 1)2\pi/a$ — вектор сверхструктуры. При этом множитель $\exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{r}_i)$ в (29) равен 1 или (-1) для узлов i , лежащих в первой или во второй подрешетке. Величины \bar{c}_i и η_i (в отличие от заполнений узлов c_i , равных $\bar{c}_i \pm \eta_i$) являются плавными функциями координат, и их значения в соседних узлах близки. В однородной упорядоченной фазе значения $\bar{c}_i = c_0$ и $\eta_i = \eta_0$ постоянны по сплаву, а параметр порядка η_0 определяется из условия равенства выражений (10) для обеих подрешеток. Так, в приближении среднего поля из уравнений (18а) имеем

$$T \ln \frac{(c_0 - \eta_0)(c'_0 - \eta_0)}{(c_0 + \eta_0)(c'_0 + \eta_0)} = 2v_0^s \eta_0, \quad (30)$$

где $c'_0 = 1 - c_0$, а $v_0^s = \sum_j v_{ij} \exp[i\mathbf{k}_s(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]$. При этом критическая температура упорядочения T_{c0} равна $(-v_0^s)/4$.

Антифазная граница определяется как совокупность точек \mathbf{r}_A , в которых обращаются в нуль значения η_i или значения $\eta(\mathbf{r}_A)$, экстраполированные от η_i в ближайших к \mathbf{r}_A узлах i [13]. Для простоты ниже мы будем рассматривать случай плоской антифазной границы, проходящей через плоскость $[1, 0, 0]$ решетки с $x_A = x_i = 0$.

Распределения примесей для первой и второй подрешеток, c_{vi}^+ и c_{vi}^- , удобно писать по отдельности. Тогда уравнения в приближении среднего поля (19) при $\bar{\varphi}_i^v = 0$ принимают вид

$$c_{vi}^+ = A [(\bar{c}_i + \eta_i)(\bar{c}'_i - \eta_i)]^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2}\beta \left(\sum_j P_{ij} \bar{c}_j + \sum_j P_{ij}^s \eta_j \right) \right], \quad (31a)$$

$$c_{vi}^- = A [(\bar{c}_i - \eta_i)(\bar{c}'_i + \eta_i)]^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2}\beta \left(\sum_j P_{ij} \bar{c}_j - \sum_j P_{ij}^s \eta_j \right) \right], \quad (31a)$$

где $P_{ij}^s = P_{ij} \exp[i\mathbf{k}_s(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]$. Уравнения (31) показывают, что при плавно меняющихся в пространстве значениях \bar{c}_i и η_i функции c_{vi}^+ и c_{vi}^- также меняются плавно. Однако сами эти функции, а следовательно, и значения c_{vi} в соседних узлах, вообще говоря, заметно различаются.

Обсудим сначала более простой случай сплава стехиометрического состава $c_0 = c'_0 = 1/2$. Тогда вблизи рассматриваемой антифазной границы локальные концентрации \bar{c}_i не меняются [13]: $\bar{c}_i = \text{const} = 1/2$. Пусть асимптотические значения η_i слева и справа от антифазной границы (в областях 1 и 2) равны соответственно η_0 и $-\eta_0$. Тогда распределение (31) принимает вид, аналогичный выражению (25) для межфазной границы, с заменой ξ_i на η_i , а P_{ij} на P_{ij}^s :

$$c_{vi}^\pm = \bar{c}_{v0} \left(\frac{1 - 4\eta_0^2}{1 - 4\eta_0^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\text{ch}(\beta P_0^s \eta_0/2)} \exp \left(\mp \frac{1}{2}\beta \sum_j P_{ij}^s \eta_j \right), \quad (32)$$

где \bar{c}_{v0} — средняя концентрация примеси вдали от антифазной границы, одинаковая в обоих доменах, а $P_0^s = \sum_j P_{ij}^s$.

Выражение (32) показывает, что при больших значениях $|P_0^s|$ сегрегация примесей на антифазной границе (т. е. в области $\eta_j \simeq 0$) подавляется. Учитывая, что при рассматриваемом c_0 , равном $1/2$, фактор $(1 - 4\eta_0^2)^{-1/2}$ по уравнению (30) равен $\text{ch}(\beta v_0^s \eta_0/2)$, мы можем приближенно оценить степень сегрегации на антифазной границе как

$$\frac{c_v(\eta_i = 0)}{\bar{c}_{v0}} \simeq \frac{\text{ch}(\beta v_0^s \eta_0/2)}{\text{ch}(\beta P_0^s \eta_0/2)}. \quad (33)$$

Поэтому при $|P_0^s| \lesssim |v_0^s|$ антифазная граница обогащена, а при $|P_0^s| \gtrsim |v_0^s|$ обеднена примесями сравнительно с внутренностью антифазных доменов. Все эти выводы сохраняются и при использовании вместо приближения среднего поля приближения парных кластеров (21).

На рис. 3 мы приводим некоторые результаты расчетов локально усредненных концентрационных профилей примесей $\bar{c}_{im}(x)/\bar{c}_{im}^0 = \bar{c}_{vi}/\bar{c}_{v0}$ вблизи антифазной границы

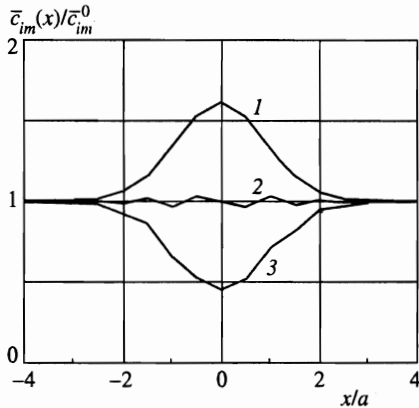


Рис. 3. Локально усредненный концентрационный профиль примесей $\bar{c}_{im}(x_i)$ вблизи антифазной границы, лежащей в плоскости $[1,0,0]$ при упорядочении по типу В2, вычисленный в приближении парных кластеров для модели со взаимодействием ближайших соседей $v_{ij} > 0$ при $T = 0.75T_{co}$ и средней концентрации сплава $c_0 = 1/2$. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют потенциалу предпочтения P_{ij} , равному 0, v_{ij} и $2v_{ij}$

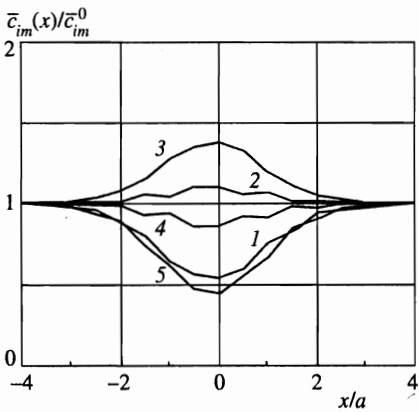


Рис. 4

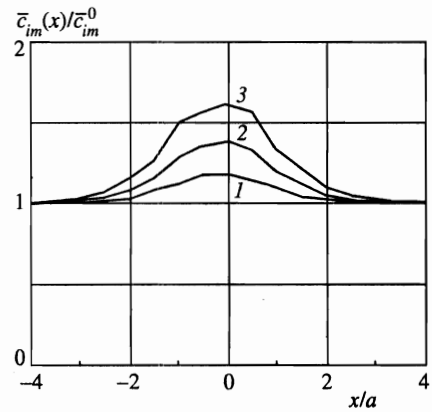


Рис. 5

Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для модели со взаимодействием v_{ij} в двух координационных сферах: $v_1 = 1, v_2 = -0.8$, при $T = 0.75T_{co}$ и $c_0 = 0.425$. Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют $P_{ij} = gv_{ij}$ со значением g , равным $-2, -1, 0, 1$ и 2 , так что параметры P_0 и P_0^s для этих кривых равны соответственно (-6.4) и $25.6, (-3.2)$ и $12.8, 0$ и $0, 3.2$ и $(-12.8), 6.4$ и (-25.6)

Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для потенциалов предпочтения вида $P_{ij} = g|v_{ij}|$. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют g , равному $-2, 0$ и 2 , так что параметры P_0 и P_0^s для этих кривых равны соответственно (-25.6) и $6.4, 0$ и $0, 25.6$ и (-6.4)

для стехиометрического сплава $c_0 = 1/2$ с использованием приближения парных кластеров. При этом значения \bar{c}_{vi} определяются с помощью усреднения по ближайшим соседям, аналогичного использованному в (29):

$$\bar{c}_{vi} = \frac{1}{2} \left(c_{vi} + \frac{1}{8} \sum_{j=nn(i)} c_{vj} \right). \tag{34}$$

Рис. 3 иллюстрирует обсуждавшиеся общие выводы о сегрегации примесей на антифазной границе при $c_0 = 1/2$.

Для сплава нестехиометрического состава $c_0 \neq 1/2$ ситуация является более сложной. Как обсуждалось в работе [13], в этом случае значения \bar{c}_i вблизи антифазных границ уже не постоянны и при $\bar{c}_0 < 1/2$ имеют здесь минимум: $\bar{c}_i < c_0$. Поэтому в формуле (31) нужно учитывать координатную зависимость также и слагаемых с \bar{c}_i в экспонентах. Влияние этих слагаемых можно качественно характеризовать с помощью величины $P_0 = \sum_j P_{ij}$. Положительные значения P_0 способствуют росту c_{vi} в области с меньшими \bar{c}_i , т. е. вблизи антифазных границ, а отрицательные P_0 , напротив, уменьшают эту сегрегацию. Потенциалы же P_{ij}^s , характеризуемые величиной P_0^s в (32), как отмечено выше, подавляют сегрегацию на антифазных границах. Для иллюстрации возможных ситуаций на рис. 4 и 5 мы приводим результаты расчетов профилей примесей $\bar{c}_{im}(x)$ для моделей со взаимодействиями в двух координационных сферах. При этом рис. 4 соответствует моделям с $|P_0^s| > |P_0|$, а рис. 5 — моделям с $|P_0^s| < |P_0|$. В соответствии с изложенными соображениями рост величины потенциала предпочтения в первом случае приводит к подавлению сегрегации, а во втором, напротив, ее усиливает.

Известные нам расчеты сегрегации вакансий на антифазной границе методом Монте-Карло для моделей упорядочения по типу B2 [5, 6] соответствуют значениям $P_{ij} = 0$. Полученные при этом выводы о наличии сегрегации на антифазной границе согласуются с нашими результатами. Так, согласно уравнению (33) для стехиометрического сплава при $P_0^s = 0$ концентрация примеси на антифазной границе всегда больше, чем в объеме доменов, а кривая 3 на рис. 4 и кривая 2 на рис. 5 показывают, что это справедливо и для нестехиометрических сплавов. Однако отсутствие в работах [5, 6] количественных оценок этой сегрегации затрудняет более детальное сравнение.

В заключение заметим, что кроме описанных выше расчетов распределения примесей для «узельных» межфазных или антифазных границ, центры которых проходят через атомные плоскости $[1,0,0]$ в ОЦК решетке, мы выполнили аналогичные расчеты также для «межузельных» межфазных или антифазных границ, центры которых проходят посередине между этими атомными плоскостями (так что центральная плоскость такой границы получается из аналогичной плоскости узельной границы трансляцией на вектор $(a/4, 0, 0)$). Эти межузельные границы также являются устойчивыми, а поверхностные энергии узельных и межузельных межфазных или антифазных границ очень близки друг к другу (см., например [21]), так что в реальном сплаве оба типа границ реализуются одинаково часто. Вычисленные концентрационные профили $c_{im}(x)$ и $\bar{c}_{im}(x)$ для межузельных межфазной и антифазной границ оказываются весьма сходными с аналогичными профилями для узельных границ, представленными на рис. 1–5. С хорошей точностью ($\sim 10\%$) значения $c_{im}(x_i)$ или $\bar{c}_{im}(x_i)$ для межузельной межфазной или антифазной границы можно оценивать как значения на ломаных линиях рис. 1–5 для соответствующих точек $x_i = (n \pm 1/4)a$ или $x_i = (n \pm 3/4)a$. Это подобие результатов для границ различного типа позволяет предположить, что результаты, представленные на рис. 1–5, в действительности являются довольно общими и могут использоваться для оценок распределения примесей вблизи межфазной и антифазной границ различных положений и ориентаций.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты данной работы. Предложено общее выражение для свободной энергии неоднородного многокомпонентного сплава, кото-

рое может использоваться для исследования различных проблем физики таких сплавов. Для случая сплава AB_v с малой концентрацией примесей v в приближениях среднего поля и парных кластеров даны явные выражения для равновесного распределения примесей по узлам решетки c_{vi} через распределение основных компонент сплава. Исследование концентрационных профилей примесей $c_{im}(x) = c_{vi}$ вблизи межфазной границы показало, что при малых значениях потенциала предпочтения P , определенного уравнением (17), сегрегация примесей на этой границе описывается соотношением (26), а с ростом P профиль $c_{im}(x)$ принимает вид размытой ступени. Вблизи антифазной границы между доменами, упорядоченными по типу $B2$, при малых P также происходит сегрегация. С ростом P в сплаве стехиометрического состава степень этой сегрегации убывает по соотношению (33), и при больших P происходит антисегрегация. В нестехиометрических сплавах влияние потенциала предпочтения на характер сегрегации на антифазной границе зависит также от вида этого потенциала, в частности, от соотношения между величинами P_0^s и P_0 , введенными в разд. 5. В зависимости от соотношения между P_0^s и P_0 рост величины P может как уменьшать, так и увеличивать степень сегрегации на антифазной границе.

Авторы благодарны В. Ю. Добрецову за большую помощь в работе, а также Д. Е. Темкину за интерес к данной работе и полезные замечания. Эта работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 95-02-06246).

Литература

1. Г. Глейтер, Б. Чалмерс, *Большеугольные границы зерен*, Мир, Москва (1975), гл. 3.
2. K. Yaldram and K. Binder, *Acta Metall.* **39**, 707 (1991); *J. Stat. Phys.* **62**, 161 (1991).
3. K. Yaldram and K. Binder, *Z. Phys. B* **82**, 405 (1991).
4. P. Fratzl and O. Penrose, *Phys. Rev. B* **50**, 3477 (1994).
5. E. Vives and A. Planes, *Phys. Rev. B* **47**, 2557 (1993).
6. C. Frontera, E. Vives, and A. Planes, *Z. Phys. B* **96**, 79 (1994).
7. C. Geng and L. Q. Chen, *Scripta Metall. Mater.* **31**, 1507 (1994).
8. L. Q. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **319**, 375 (1994).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1. Наука, Москва (1995), § 142.
10. L. Q. Chen, *Phys. Rev. B* **49**, 3791 (1994).
11. В. Г. Вакс, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 447 (1996).
12. В. Г. Вакс, С. В. Бейден, В. Ю. Добрецов, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 65 (1995).
13. V. Yu. Dobretsov, G. Martin, F. Soisson, and V. G. Vaks, *Europhys. Lett.* **31**, 417 (1995).
14. V. Yu. Dobretsov, V. G. Vaks, and G. Martin, *Phys. Rev. B* **54**, 3227 (1996).
15. K. D. Belashchenko and V. G. Vaks, *Physics Letters A* **222**, 345 (1996).
16. В. Г. Вакс, В. Г. Орлов, *ФТТ* **28**, 3627 (1986).
17. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamyshenko, *J. Phys. F* **18** 1641 (1988).
18. В. Г. Вакс, В. В. Камышенко, *Изв. АН СССР, Металлы* № 2, 121 (1990).
19. J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
20. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, Москва (1973), §§ 17, 24.
21. R. Kikuchi and J. W. Cahn, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 137 (1962); **27**, 1305 (1966).