

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.017.118

### МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ НАНОВЫДЕЛЕНИЯ В СПЛАВАХ. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. И. К. Разумов<sup>а, \*</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 03.07.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде в сплавах, представляют существенный интерес и имеют важное прикладное значение, обеспечивая высокие прочностные свойства. В последнее время особое внимание привлекает механизм стабилизации дисперсных состояний за счет формирования оболочки, обогащенной легирующими элементами. Здесь мы представляем краткий обзор теоретических представлений об условиях формирования и стабилизации дисперсных состояний в сплавах и недавних результатов первопринципного атомистического моделирования сплавов Al–Cu–X, Fe–Cu–X, Al–Sc–Zr, в которых формируются выделения со структурой “ядро–оболочка”. Обсуждаются условия кинетической и термодинамической стабилизации выделений по отношению к процессам коалесценции в процессе отжига.

*Ключевые слова:* дисперсные состояния в сплавах, спинодальный распад, сегрегации, выделения, первопринципные расчеты, молекулярная динамика, Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323024110012, EDN:INIZHQ

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей создания новых материалов является формирование в них определенной структуры, обеспечивающей необходимые свойства. Особый интерес вызывают объемные наноматериалы, содержащие структурные элементы с характерным размером порядка 100 нм, в которых удается реализовать необычные физические и механические свойства [1]. Хотя в последние десятилетия достигнут существенный прогресс в понимании природы высоких свойств наноматериалов [2], специфические физические механизмы, ответственные за образование и стабильность микроструктуры, остаются предметом дискуссии [3–7].

Наноразмерные микроструктуры могут формироваться при закалке в результате стабилизации незавершенной стадии фазовых превращений. В этом случае, как результат спинодального распада [8] может возникать регулярная твидовая структура с выраженным ближним порядком. Известными примерами такого рода структурных состояний являются полосчатые магнитные домены [9], антифазная доменная структура в тетрагональных упорядоченных сплавах [10],

пластинчатая мартенситная [11, 12] или перлитная структура [13] в сталях. В этом случае существенную роль в стабилизации структурных состояний играют дальнедействующие (упругие, магнитные) взаимодействия [6].

Имеется другой, активно исследуемый класс материалов, структура которых характеризуется наличием стабильных или метастабильных наноразмерных выделений в матрице сплава [7]. Примерами такого рода гетерогенного состояния являются предвыделения (зоны) Гинье–Престона (или K-состояния [14]) в алюминиевых сплавах [15, 16], образование атермической омега-фазы в Ti и Zr-сплавах [17], а также в системе Cu–Zn [18], образование выделений Cu в Fe [19], Pb в Al [20], фазы Al<sub>3</sub>Sc в Al [21].

Традиционные теории фазовых превращений сталкиваются с принципиальными трудностями в попытке объяснить стабильность формирующихся в этих случаях структурных состояний (см. обсуждение в [5]). В рамках подходов, учитывающих объемную и поверхностную энергию выделений, зародыши новой фазы либо растворяются (если их размер меньше критического), либо неограниченно растут [8, 14, 22].

Для объяснения формирования устойчивых дисперсных состояний были предложены различные обобщения классических представлений, учитывающие сброс упругой энергии сплава за счет потери когерентности на границе выделений [5, 14, 23], сегрегацию примесей на межфазных границах [23, 24, 25], дискретность решетки в сопряжении выделения с матрицей [26].

В последние годы особое внимание уделяется исследованию образования и стабильности дисперсных композитных выделений со структурой “ядро–оболочка”. Примерами таких систем являются сплавы Al–Cu–(Mg, Zr) [27, 28], Fe–Cu–Ni–Al [29, 30], Al–(Sc, Zr) [31, 32, 33]. В настоящей работе мы даем краткий обзор недавних результатов, полученных при теоретическом исследовании этих сплавов. Изложению предшествует обсуждение общих условий формирования метастабильных дисперсных выделений.

## 2. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫДЕЛЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ “ЯДРО–ОБОЛОЧКА”

Существуют два основных сценария реализации распада в сплавах: по классическому механизму зарождения и роста выделений новой фазы, либо в результате спиноподобного распада. Поскольку появление зародышей новой фазы требует термической активации, новая фаза образуется гетерогенно, на границах зерен и других дефектах решетки. Поэтому для форми-

рования дисперсного гетерогенного состояния предпочтителен механизм спиноподобного распада, когда зародыши новой фазы образуются в объеме зерна спонтанно или с энергией активации  $\Delta E \sim kT$  [34].

На промежуточной стадии спиноподобного распада формируется высокодисперсное состояние, которое может быть “заморожено” путем быстрого охлаждения. Известными примерами реализации такого механизма являются бинарные сплавы Fe–Cr и Fe–Cu [35]. Отметим, что в сплаве Fe–Cu спиноподобный распад стартует в  $\alpha$ -Fe с формирования нановыделений  $\alpha$ -Cu, ОЦК-решетка которых перестраивается в ГЦК при достижении критического размера [36].

Картина спиноподобного распада в трехкомпонентном сплаве является в общем случае довольно сложной, поскольку определяется выпуклостью функции свободной энергии по спектру возможных направлений на диаграмме состояний. В общем виде спиноподобный распад трехкомпонентного сплава рассматривался в работах [37, 38]. На рис. 1 схематически представлен частный случай диаграммы состояния тройного сплава, когда имеется стимул распада по всем компонентам (то есть энергия взаимодействия атомов сорта  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $v_{\alpha\beta} < 0$ ). Если фигуративная точка сплава оказывается в области перекрытия спиноподобных областей (темные участки на диаграмме), можно ожидать реализации спиноподобной неустойчивости по различным парам компонент. В этом случае возможна ситуация, когда выделения одного компонента стимулируют зарождение или препятствуют росту выделений другого компонента, приводя к повышению дисперсности сплава [7].

Общей особенностью различных сценариев спиноподобного распада является то, что в процессе выдержки происходит огрубление микроструктуры, обусловленное коалесценцией выделений. Однако даже при повышенных температурах этот процесс может быть заторможен или полностью остановлен потерей когерентности решетки, сегрегациями на межфазных границах или выделениями новых фаз в процессе распада.

Теория зернограницных сегрегаций предсказывает аномальную кинетику роста зерен и появление равновесного размера зерна в случае, если энергия сегрегации выше (по модулю) некоторого критического значения [39]. Этот эффект был подтвержден экспериментально и результатами численного моделирования [24, 25]. Представления [39] могут быть перенесены и на случай сегрегаций на межфазных границах. В работе [40] Монте-Карло моделированием распада

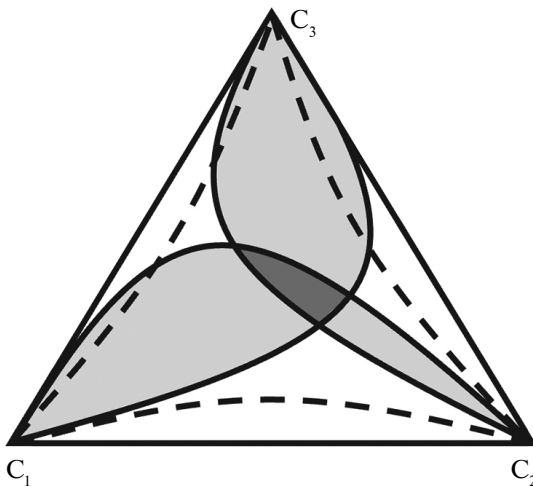


Рис. 1. Области спиноподобной неустойчивости по двум компонентам на диаграмме состояний тройного сплава (схематичный вид). Штриховые линии соответствуют температуре  $T_1$ , когда области спиноподобного распада не перекрываются. Сплошные линии соответствуют более низкой температуре  $T_2 < T_1$ , при которой реализуется перекрытие спиноподобных областей.

сплава была продемонстрирована возможность формирования равновесных дисперсных состояний за счет сегрегации примеси на межфазной границе, причем средний размер выделений мог уменьшаться в процессе эволюции.

### 3. ЗАМЕДЛЕНИЕ РОСТА ВЫДЕЛЕНИЙ НА СТАДИИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ

В работе [41] были детально рассмотрены условия кинетической стабилизации выделений в процессе спиноподобного распада в тройном сплаве. На рис. 2 представлена ситуация, когда распад приводит к формированию структуры “ядро–оболочка” (время приведено в безразмерных единицах  $\tau = tD_A^{(M)}/L^2$ , где  $t$  — время,  $D_A^{(M)}$  — коэффициент диффузии атомов сорта А в матрице,  $L$  — размер области моделирования). В этом случае атомы сортов А и В оба имеют термодинамический стимул к распаду, как в матрице, так и по отношению друг к другу (все энергии  $v_{\alpha\beta} < 0$ ). При этом компонент В имеет достаточную подвижность в объеме выделений А, но малоподвижен в матрице. Ниже критической температуры, когда реализуется перекрытие спиноподобных областей (рис. 1), распад стартует по компоненту А, а компонент В вытесняется из выделений в матрицу.

“Запирающая” оболочка вокруг выделений компонента А (рис. 2) представляет собой фазу промежуточного состава А–В и формируется в предположении о концентрационной зависимости энергии смешения  $v_{BM}$  [41]. В отсутствие этой зависимости вокруг первичного выделения А образуются вторичные выделения компонента В (“прерывистая оболочка”), которые, при соответствующем соотношении коэффициентов диффузии, также могут стабилизировать дисперсное состояние.

На рис. 3 приведено изменение со временем максимального размера выделения компонента А в случае формирования сплошной оболочки при различных соотношениях коэффициентов диффузии ( $D_A^{(M, shell)}, D_B^{(M, A)}$  — собственные коэффициенты диффузии компонента А в матрице и оболочке, компонента В в матрице и выделениях компонента А соответственно, которые в работе [41] были приняты равными соответствующим коэффициентам изотопной диффузии). Можно видеть, что распад развивается наиболее быстро, если диффузия компонента В полностью заморожена (кривая 1). Перераспределение компонента В приводит к формированию оболочки, затормаживая распад по компоненту А (ср. кривые 1 и 2). При этом наиболее эффективная стабилизация выделений реализуется, если подвижность компонента А понижается в области сформирован-

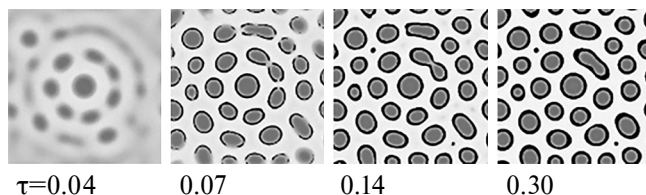


Рис. 2. Кинетика спиноподобного распада по компоненту А и формирование “запирающей” оболочки, обогащенной малоподвижным компонентом В [41].

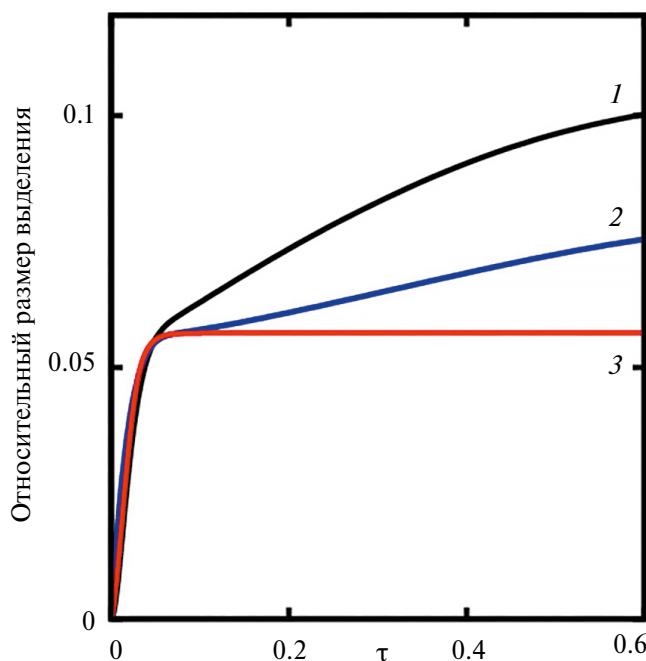


Рис. 3. Эволюция максимального размера выделений компонента А (по отношению к размеру расчетной области  $L$ ) [41]: (1) при  $D_B^{(M, A)} = 0$  (оболочка не формируется); (2)  $D_B^{(M)} \ll D_A^{(M)}$ ,  $D_A^{(shell)} = D_A^{(M)} = D_B^{(M)}$ ; (3)  $D_B^{(M)} \ll D_A^{(M)}$ ,  $D_A^{(shell)} \ll D_A^{(M)}$ ,  $D_B^{(A)} \ll D_A^{(M)}$ .

ной оболочки (кривая 3), т. е. выделения А фактически оказываются изолированы от матрицы.

Следует отметить, что в рассматриваемом случае формирование оболочки является энергетически выгодным, в то время как стабильность формирующейся структуры имеет, скорее, кинетические причины. Другой сценарий кинетической стабилизации возможен, когда вокруг выделений формируется неравновесная оболочка, обогащенная компонентом В, но без образования фазы. Такой случай реализуется, по-видимому, в сплаве Al–Zr–Sc [31] и будет рассмотрен ниже.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 4.1. Стабильность зон Гинье–Престона и выделений $\theta'$ -фазы в сплавах Al–Cu–X

Высокая прочность алюминиевых сплавов достигается благодаря наноразмерным выделениям

ям, которые формируются во время отжига при умеренных температурах. Современные методы первопринципного моделирования позволили понять процессы, протекающие на ранних стадиях распада [42, 43] и определяющие формирование предвыделений в сплавах Al–Cu–X (зоны Гинье-Престона, GPZ [15]). Формирование GPZ в виде пластин, параллельных {100} матрицы, обусловлено минимизацией упругих напряжений [5, 14], что на языке теории сплавов может быть последовательно учтено вкладом многочастичных взаимодействий [42]. Отжиг сплавов Al–Cu при температурах выше комнатной приводит к росту GPZs и их перестройке по схеме: GPZ I (один слой атомов Cu) →  $\theta''$  (GPZ II) →  $\theta'$ -фаза →  $\theta'$ -фаза [5]. В результате происходит огрубление выделений и ухудшение прочностных свойств.

Недавно были предложены Al–Cu-сплавы, содержащие Mn или Zr, добавки которых позволили стабилизировать тонкую структуру  $\theta'$ -выделений до довольно высоких температур [27, 44]. Электронная микроскопия высокого разрешения выявила сегрегации Mn и Zr на границе  $\theta'$ -выделения с матрицей [44]. Объяснение этому явлению на основе результатов *ab initio* расчетов было предложено в [27].

Последовательный *ab initio* расчет взаимодействия легирующих элементов с когерентной границей  $\theta'$ -выделений в сплаве на основе Al–Cu проведен в [28]. Установлено, что полузаполненная атомами Cu граница  $\theta'$ -выделения является энергетически предпочтительной, и именно такая граница формируется согласно предложенному в [45] механизму перестройки  $\theta''$  (GPZ II) →  $\theta'$ -фаза. Показано, что особенности химической связи определяют взаимодействия легирующих элементов с когерентной границей  $\theta'$ -фазы. Величина рассчитанных энергий взаимодействия для элементов с замкнутой (Cu, Zn) или незаполненной (Mg, Si) *d*-электронной оболочкой мала ( $< -0.1$  эВ) по сравнению с переходными *d*-металлами (Mn, Zr), для которых она составляет примерно  $-0.3$  эВ.

Таким образом, результаты *ab initio* моделирования [27, 28] демонстрируют, что легирование Mn или Zr будет приводить к образованию сегрегаций на границе  $\theta'$ -фазы. Однако вопрос о том, достаточно ли этих сегрегаций чтобы предотвратить рост  $\theta'$ -выделений остается открытым и требует дополнительного исследования.

#### 4.2. Кинетика распада и стабильность выделений в сплаве Fe–Cu–(Ni, Al)

Медь является единственным из легирующих элементов в стали, демонстрирующим склонность к кластеризации [35, 46]. Благодаря образованию наноразмерных выделений ОЦК–Cu

в матрице  $\alpha$ -Fe в системе Fe–Cu достигаются высокие прочностные свойства при сохранении пластичности [19, 47, 48].

Кинетика распада пересыщенных твердых растворов Fe–Cu–Ni–Al детально исследовалась экспериментально. В низкоуглеродистых сталях, легированных Cu, Ni, Al и Mn, после старения при 500–550° в течение 1–2 ч удается получить очень высокую прочность  $\sim 1600$  МПа [49]. В работах [50, 51] исследована микроструктура сплавов Fe–Cu–Ni–Al–Mn с различным суммарным содержанием легирующих элементов. Показано, что высокие прочностные свойства сплава с низким содержанием легирующих элементов обусловлены формированием частиц Cu, поверхность которых обогащена атомами Ni и Al (со-precipitation режим [3]). При повышении содержания Ni, Al кинетика распада меняется, и в результате старения формируются частицы выделений на основе Cu и интерметаллического соединения  $B2$  NiAl.

Распад и образование выделений в ОЦК-сплавах Fe–Cu–Ni и Fe–Cu–Mn исследован в [30] методом статистического Монте-Карло-моделирования с первопринципными эффективными межатомными взаимодействиями. Показано, что Ni содействует образованию выделений Cu и сегрегирует на межфазную поверхность Cu/Fe, в то время как Mn не оказывает существенного влияния на распад.

В работах [52, 53], с использованием комплексного MD+MC-подхода, включающего Монте-Карло и молекулярно-динамическое моделирование, исследована кинетика формирования выделений в многокомпонентном низколегированном сплаве Fe–1.5 ат.%Cu–2.0 ат.%Ni–1.5 ат.%Al. Установлено, что в процессе отжига на поверхности наночастиц Cu происходит образование слоя, обогащенного атомами Al и Ni (рис. 4).

Как показано в [52], распад сплава начинается с формирования кластеров Cu. Хотя атомы Al и Ni имеют более высокий коэффициент диффузии в матрице ОЦК-Fe, образования кластеров, обогащенных атомами Ni и Al, не происходит; появления зародышей частиц NiAl следует ожидать в сплавах с существенно более высоким содержанием Ni [54]. Для сплавов Fe–Cu–Ni–Al с близким содержанием Cu, Ni и Al решающим фактором является энергия взаимодействия между атомами Cu, которая существенно превосходит энергии других типов взаимодействия и определяет высокую движущую силу образования выделений.

Формирование оболочки из атомов Ni и Al предотвращает рост частиц Cu. В результате, в сплаве Fe–Cu–Ni–Al образуются наночастицы Cu значительно меньшего размера, чем в бинар-

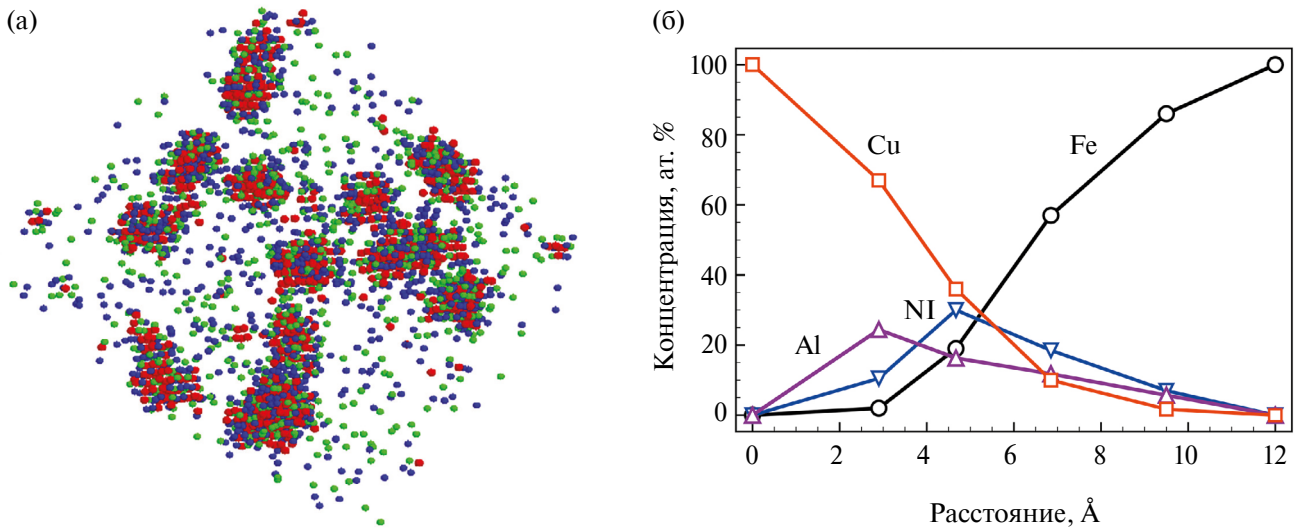


Рис. 4. Выделения, образовавшиеся в ОЦК–Fe после  $1.5 \cdot 10^5$  MD+MC шагов при  $T = 775$  К (а). Красный цвет соответствует Cu, синий — Ni, зеленый — Al. Распределение атомов по радиусу выделения (б).

ном сплаве. Таким образом, легирование сплава Fe–Cu даже небольшим количеством Ni и Al замедляет рост частиц меди, благодаря формированию оболочки и реализации механизма, подобного обсуждавшему в разд. 2.

#### 4.3. Неравновесные структуры “ядро–оболочка” в сплаве Al–Sc–Zr

Легирование Sc — другой известный способ повышения прочностных свойств сплавов Al. Формирование наноразмерных когерентных выделений  $Al_3Sc$  со сверхструктурой  $L1_2$  значительно повышает прочность сплавов Al при температурах до  $300^\circ C$  [21, 55, 56]; при дальнейшем увеличении температуры происходит быстрое огрубление выделений и потеря прочностных свойств. Микролегирование Zr приводит к образованию наночастиц  $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ , в результате чего сплав сохраняет высокие прочностные свойства до  $\sim 500^\circ C$ . Согласно существующим представлениям, повышение стабильности выделений обусловлено образованием особой структуры выделений из преимущественно Sc содержащего ядра и обогащенной Zr-оболочки [32, 57, 58].

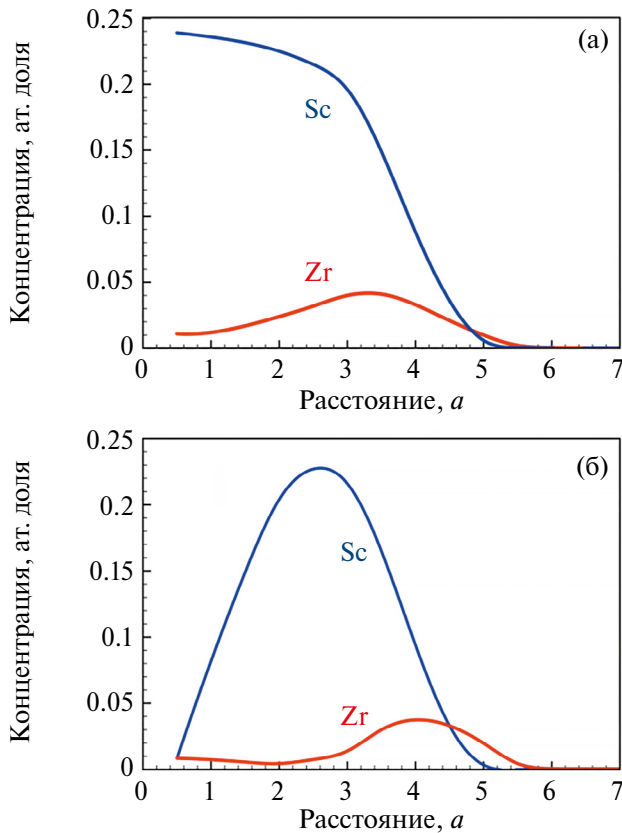
Образование выделений при отжиге в пересыщенном твердом растворе Al–Sc–Zr было исследовано методом кинетического Монте-Карло моделирования с использованием *ab initio* рассчитанных межатомных потенциалов [31]. Результаты моделирования выявили явную тенденцию к образованию обогащенной Zr-оболочки, однако не позволили сделать вывод относительно механизма стабилизации выделений, особенно — на стадии коалесценции. Кроме того, как

было установлено экспериментально [32], структура  $Al_3(Sc_xZr_{1-x})$  выделений является довольно сложной и характеризуется значительной неоднородностью в распределении как Zr, так и Sc, что не воспроизводит модель [31].

Более последовательный подход, использующий статистическую теорию сплавов с первопринципной параметризацией межатомных взаимодействий, был использован в [33] для моделирования как образования выделений, так и их растворения. Показано, что структура типа “ядро–оболочка” формируется в определенном интервале параметров и очень чувствительна к деталям механизма диффузии в сплаве.

Механизм диффузии в упорядоченной  $L1_2$ -частице является сложным, и акт диффузии, приводящий к обмену первыми соседями, энергетически затруднен, поскольку приводит к разупорядочению. Поэтому в [33] рассматривался обмен атомами как в положении первых, так и вторых соседей. Как видно из результатов, приведенных на рис. 5а, при увеличенных частотах обмена по вторым соседям  $\Gamma_2$  формируется обычная структура “ядро–оболочка”. В то же время уменьшение частоты  $\Gamma_2$  радикально изменяет картину (рис. 5б), так что наблюдается расслоение внутри частицы, как по скандию, так и по цирконию. Именно подобная структура выделений наблюдалась экспериментально [32].

Проведенное в [33] моделирование показало, что наличие обогащенной Zr-оболочки замедляет растворение мелких выделений, предотвращая огрубление структуры. В результате, формирование структуры частиц типа “ядро–оболочка”



**Рис. 5.** Усредненная локальная концентрация Sc и Zr, формирующаяся при отжиге при  $T = 800$  К в зависимости от расстояния до центра выделения ( $a$  – параметр решетки) [33]. На фрагментах (а) и (б) все параметры одинаковы за исключением  $\Gamma_2$  – частоты обмена атомов по вторым соседям, которая в 10 раз больше на фрагменте (а), по сравнению с (б).

существенно модифицирует эволюцию ансамбля выделений в процессе отжига, повышая их термическую стабильность.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метастабильные дисперсные состояния реализуются во многих сплавах, обеспечивая высокие прочностные свойства при сохранении достаточной пластичности. Среди процессов, приводящих к формированию таких состояний, особое место занимает образование частиц выделений со структурой “ядро–оболочка”. Для этого требуется выполнение определенных условий (разд. 2), обеспечивающих энергетическую выгодность формирования дисперсного состояния. При этом стабильность сформированной структуры обычно определяется кинетическими факторами (раздел 3): наличие оболочки (в виде прослойки фазы промежуточного состава) предотвращает огрубление структуры на стадии коалесценции. Результаты атомисти-

ческого моделирования свидетельствуют о реализации именно такого механизма в сплавах Fe–Cu–(Ni, Al) и Al–Sc–Zr. В то же время, в системе Al–Cu–X повышение стабильности  $\theta'$ - фазы достигается благодаря изменению поверхностной энергии вследствие образования сегрегаций.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” АААА-А18-118020190116-6).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 1–29.
2. *Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Bulk nanostructured materials: Fundamentals and application. New Jersey: Wiley & Sons, 2014. 450 p.
3. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Chung Y.W., Liu C.T.* Co-precipitation of nanoscale particles in steels with ultra-high strength for a new era // *Mater. Today.* 2017. V. 20. № 3. P. 142–154.
4. *Jiang Q., Yang C.C.* Size Effect on the Phase Stability of Nanostructures // *Curr. Nanosci.* 2008. V. 4. № 2. P. 179–200.
5. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.* Misfit stabilized embedded nanoparticles in metallic alloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 27249–27257.
6. *Chakrabarty S., Nussinov Z.* Modulation and correlation lengths in systems with competing interactions // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 144402 (8 pp.).
7. *Deschamps A., Hutchinson C.R.* Precipitation kinetics in metallic alloys: Experiments and modeling // *Acta Mater.* 2021. V. 220. P. 117338 (23 pp.).
8. *Bray A.J.* Theory of Phase Ordering Kinetics // *Adv. Phys.* 1994. V. 43. № 3. P. 357–459.
9. *Brucas R., Hafermann H., Katsnelson M.I., Soroka I.L., Eriksson O., Hjorvarsson B.* Magnetization and domain structure of bcc  $\text{Fe}_{81}\text{Ni}_{19}/\text{Co}$  (001) superlattices // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 064411 (8 pp.).
10. *Lyubina J., Rellinghaus B., Guitfleisch O. and Albrecht M.* Structure and magnetic properties of  $\text{L1}_0$  – ordered Fe–Pt alloys and nanoparticles / In: *Handbook of Magnetic Materials.* V. 19. Ed. by K.H.J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, 2011. V. 19. P. 291–395.
11. *Levitas V.I. and Preston D.L.* Thermomechanical lattice instability and phase field theory of martensitic phase transformations, twinning and dislocations at large strains // *Phys. Lett. A.* 2005. V. 343. P. 32–39.
12. *Levin V.A., Levitas V.I., Zingerman K.M., Freeman E.I.* Phase-field simulation of stress-induced martensitic phase transformations at large strains // *Intern. J. Solids Structures.* 2013. V. 50. P. 2914–2928.
13. *Leslie W.C., Hornbogen E.* Physical metallurgy of steel // In: *Physical Metallurgy.* Ed. by R.W. Cahn and

- P. Haasen. Elsevier, Amsterdam, 1996. V. II. P. 1555–1620.
14. *Khachaturyan A.G.* Theory of Structural Transformations in Solids. New York: Wiley, 1983. 574 p.
  15. *Guinier A.* Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys // *Nature*. 1938. V. 142. P. 569–570.
  16. *Preston G.D.* The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys // *Proc. Royal Soc. A*. 1938. V. 167. P. 526–538.
  17. *Collings E.W.* The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. ASM, Metals Park, Ohio, 1984. 261 p.
  18. *Kubo H. and Farjami S.* Nucleation of athermal omega phase in Cu–Zn system // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. V. 438–440. P. 181–185.
  19. *Fine M.E., Liu J.Z., and Asta M.D.* An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 463. P. 271–274.
  20. *Rösner H., Koch C.T., Wilde G.* Strain mapping along Al–Pb interfaces // *Acta Mater*. 2010. V. 58. P. 162–172.
  21. *Røyset J., Ryum N.* Scandium in aluminium alloys // *Int. Mater. Rev.* 2005. V. 50. P. 19–44.
  22. *Запорожец Т.В., Подолян О.Н., Гусак А.М.* Кинетика роста наноболочек промежуточной фазы с учетом конечных скоростей реакций на межфазных границах // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 3. С. 285–294.
  23. *Nastar M., Belkacemi L.T., Meslin E., Loyer-Prost M.* Thermodynamic model for lattice point defect-mediated semi-coherent precipitation in alloys // *Commun. Mater*. 2021. V. 2. P. 32 (11 pp.).
  24. *Trelewicz J.R., Schuh C.A.* Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. № 9. P. 094112 (13 pp.).
  25. *Millett P.C., Selvam R.P., Saxena A.* Stabilizing nanocrystalline materials with dopants // *Acta Mater*. 2007. V. 55. № 7. P. 2329–2336.
  26. *Sharma P., Ganti S.* Size-Dependent Eshelby’s Tensor for Embedded Nano-Inclusions in Incorporating Surface Energies // *J. Appl. Mechanics*. 2004. V. 75. P. 663–671.
  27. *Shyam A., Roy S., Shin D., Poplawsky J.D., Allard L.F., Yamamoto Y., Morris J.R., Mazumder B., Idrobo J.C., Rodriguez A., Watkins T.R., Haynes J.A.* Elevated temperature microstructural stability in cast AlCuMnZr alloys through solute segregation // *Mat. Sci. Eng. A*. 2019. V. 765. P. 138279 (8 pp.).
  28. *Petrik M.V., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Segregation of alloying elements to stabilize  $\theta'$  phase interfaces in Al–Cu based alloys, *Scripta Materialia*. 2021. V. 202. P. 114006 (8 pp.).
  29. *Kolli R.P., Seidman D.N.* The temporal evolution of the decomposition of concentrated multicomponent Fe–Cu-based steel // *Acta Mater*. 2008. V. 56. P. 2073–2088.
  30. *Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A., Ruban A.V.* Effect of Ni and Mn on the formation of Cu precipitates in  $\alpha$ -Fe // *Scripta Materialia*. 2015. V. 102. P. 11–14.
  31. *Clouet E., Lae L., Epicier T., Lefebvre W., Nastar M., Deschamps A.* Complex precipitation pathways in multicomponent alloys // *Nature Mater*. 2006. V. 5. P. 482–488.
  32. *Orthacker A., Haberehner G., Taendl J., Poletti M.C., Sonderegger B., Kothleitner G.* Diffusion-defining atomic scale spinodal decomposition within nanoprecipitates // *Nature Mater*. 2018. V. 17. P. 1101–1107.
  33. *Stroev A. Yu., Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Ab-initio based modeling of precipitation in Al–(Sc, Zr) alloy. Formation and stability of a core–shell structure // *Comp. Mater. Sci*. 2023. V. 218. P. 111912 (8 pp.).
  34. *Binder K., Fratzl P.* Spinodal decomposition // In: *Phase Transformations in Materials*. Ed. by G. Kostorz, Wiley Verlag GmbH, Weinheim, 2001. P. 411–480.
  35. *Gorbatov O.I., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Razumovskiy V.I., Korzhavyi P.A., Ruban A.V.* Role of magnetism in Cu precipitation in  $\alpha$ -Fe // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 174113 (13 pp.).
  36. *Deschamps A., Militzer M., and Poole W.J.* Precipitation Kinetics and Strengthening of a Fe 0.8 wt% Cu Alloy // *ISIJ Int*. 2001. V. 41. P. 196–205.
  37. *Morral J.E., Cahn J.W.* Spinodal Decomposition in Ternary Systems // *Acta Met*. 1971. V. 19. P. 1037–1067.
  38. *Chen L.Q.* Computer simulation of spinodal decomposition in ternary systems // *Acta Metall. Mater*. 1994. V. 42. № 10. P. 3503–3513.
  39. *Weissmüller J.* Alloy effects in nanostructures // *Nanostruct. Mater*. 1993. V. 3. № 1–6. P. 261–272.
  40. *Разумов И.К.* Аномальные дисперсные состояния сплавов, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 4. С. 749–753.
  41. *Разумов И.К., Горностырев Ю.Н.* Метастабильные дисперсные состояния, возникающие при распаде трехкомпонентного сплава // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 12. С. 2462–2470.
  42. *Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A.* Many-body mechanism of Guinier-Preston zones stabilization in Al–Cu alloys // *Scripta Mater*. 2017. V. 138. P. 130133 (8 pp.).
  43. *Kim K., Roy A., Gururajan M.P., Wolverson C., Voorhees P.W.* First-principles/Phase-field modeling of  $\theta'$  precipitation in Al–Cu alloys // *Acta Mater*. 2017. V. 140. P. 344–354.
  44. *Shin D., Shyam A., Lee S., Yamamoto Y., Haynes J.A.* Solute segregation at the Al/ $\theta'$ –Al<sub>2</sub>Cu interface in Al–Cu alloys // *Acta Mater*. 2017. V. 141. P. 327–340.
  45. *Petrik M.V., Gornostyrev Y.N., Korzhavyi P.A.* Point defect interactions with Guinier-Preston zones in Al-Cu based alloys: Vacancy mediated GPZ to  $\theta'$ -phase transformation // *Scripta Mater*. 2019. V. 165. P. 123–127.
  46. *Gorbatov O.I., Delandar A.H., Gornostyrev Yu.N., Ruban A.V., Korzhavyi P.A.* First-principle study of in-

- teractions between substitutional solutes in bcc iron // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 475. P. 140–148.
47. *Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E., Maganella S.J.* Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steels // *Metall. Mater. Trans. A.* 1997. V. 28. № 5. P. 1274–1276.
  48. *Isheim D., Kolli R.P., Fine M.E., Seidman D.N.* An atom-probe tomographic study of the temporal evolution of the nanostructure of Fe–Cu based high-strength low-carbon steels // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. № 1. P. 35–40.
  49. *Kapoor M., Isheim D., Ghosh G., Vaynman S., Fine M.E., Chung Y.-W.* Aging characteristics and mechanical properties of 1600 MPa body-centered cubic Cu and B2–NiAl precipitation-strengthened ferritic steel // *Acta Mater.* 2014. V. 73. P. 56–74.
  50. *Kapoor M., Isheim D., Vaynman S., Fine M.E., Chung Y.-W.* Effects of increased alloying element content on NiAl-type precipitate formation, loading rate sensitivity, and ductility of Cu- and NiAl-precipitation-strengthened ferritic steels // *Acta Mater.* 2016. V. 104. P. 166–171.
  51. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Liu C.T.* Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles // *Acta Mater.* 2015. V. 97. P. 58–67.
  52. *Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А.* Кинетика ранних стадий распада в разбавленном ОЦК-сплаве Fe–Cu–Ni–Al: MC+MD моделирование // *ФТТ.* 2019. Т. 61. С. 724–731.
  53. *Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А.* Влияние Ni и Al на кинетику распада и стабильность обогащенных Cu выделений в сплаве Fe–Cu–Ni–Al. Результаты MD+MC-моделирования // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 5. С. 535–540.
  54. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Yu C.Y., Liu C.T.* Group precipitation and age hardening of nanostructured Fe-based alloys with ultra-high strengths // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 21364 (8 pp.).
  55. *Chen B.A., Pan L., Wang R.H., Liu G., Cheng P.M., Xiao L., Sun J.* Effect of solution treatment on precipitation behaviors and age hardening response of Al–Cu alloys with Sc addition // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 530. P. 607–617.
  56. *Кайгородова Л.И., Бродова И.Г., Сельнихина Е.И., Шамшеева О.Р.* Влияние малых добавок Sc и Zr на тонкую структуру сплава системы Al–Zn–Mg–Cu после быстрой кристаллизации и высокотемпературного отжига // *ФММ.* 2000. Т. 90. № 3. С. 74–80.
  57. *Voorhees P.W.* Scandium overtakes zirconium // *Nature Mater.* 2006. V. 5. P. 435–436.
  58. *Senkov O.N., Shagiev M.R., Senkova S.V., Miracle D.B.* Precipitation of Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) particles in an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during conventional solution heat treatment and its effect on tensile properties // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 3723–3738.

## METASTABLE NANOPRECIPITATES IN ALLOYS. PHENOMENOLOGY AND ATOMISTIC SIMULATION

I. K. Razumov<sup>1,\*</sup> and Yu. N. Gornostyrev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mihev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*\*e-mail: rik@imp.uran.ru*

Metastable disperse states arising from decomposition in alloys are of considerable interest and have an important practice-related significance, providing high strength properties. Recently, the stabilization mechanism of disperse states through the formation of a shell enriched in alloying elements has attracted special attention. The paper presents a concise overview of the theoretical concepts pertaining to the formation and stabilization of disperse states in alloys, along with recent findings from first-principles atomistic simulations of Al–Cu–X, Fe–Cu–X, and Al–Sc–Zr alloys, wherein precipitates with a core–shell structure have been observed. Furthermore, the paper addresses the conditions of kinetic and thermodynamic stabilization of precipitates in relation to coalescence processes during annealing.

**Keywords:** dispersed states in alloys, spinodal decomposition, segregations, precipitation, first-principles calculations, molecular dynamics, Monte Carlo simulation