

KINETIC PHENOMENA
IN ORDERING ALLOYS

V. G. VAKS

Microscopic processes occurring in the course of the alloy ordering phase transformations are discussed. Modern approaches to the theory of these phenomena are described. Some results of recent theoretical and experimental studies of these problems are presented.

Обсуждаются микроскопические процессы в ходе фазовых превращений упорядочения сплавов. Описываются современные подходы к теории данных явлений. Приводятся некоторые результаты теоретических и экспериментальных исследований этих проблем.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВАХ

В. Г. ВАКС

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный Московской обл.

ВВЕДЕНИЕ

В твердых растворах, в частности в металлических сплавах, распределение атомов по узлам кристаллической решетки всегда в той или иной степени хаотично, не упорядочено. Однако степень этой хаотичности существенно меняется при изменении температуры и состава сплава. Если распределение совсем не упорядочено, то есть вероятность w заполнения атомной позиции атомом данного сорта А одна и та же для всех узлов решетки, то сплав называют неупорядоченным. При этом w определяется только атомной долей или средней концентрацией атомов в сплаве. Так, для неупорядоченного бинарного сплава замещения A_cB_{1-c} , то есть такого сплава, в котором каждый из узлов решетки занят либо атомом А, либо атомом В, а полная доля атомов А в сплаве равна c , имеем $w = c$. Однако с понижением температуры T в большинстве сплавов проявляется тенденция к упорядоченному, регулярному расположению разных атомов по решетке. При некотором $T = T_c$ в таких сплавах происходит самоизменение состояния, называемое фазовым переходом (ФП) упорядочения. При этом распределение атомов по узлам перестает быть хаотичным и решетка распадается на несколько подрешеток i с различными вероятностями заполнения w_i . Так, при упорядочении сплава Cu_cZn_{1-c} в объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке вершин и центров элементарных кубов этой решетки при $T < T_c$ становятся разными. Образуются две кубические подрешетки с периодом, равным постоянной ОЦК-решетки a , сдвинутые на вектор $(a/2, a/2, a/2)$ относительно друг друга. При этом одна из подрешеток обогащена, а другая обеднена по атомам меди относительно ее средней концентрации в сплаве c .

Особенности равновесных свойств упорядочивающихся сплавов и их изменения при ФП обсуждались в предшествующей статье [1]. При этом отмечалось, что все эти особенности, так же как и важность упорядочивающихся сплавов для технических приложений, связаны прежде всего с их структурной лабильностью, возможностью относительно легко изменять в процессах ФП как кристаллическую, так и субмикроскопическую структуру

данных сплавов. Последняя соответствует наличию неоднородностей с размерами, много большими межатомных расстояний, — микроструктуре, определяемой размерами, формой и взаимным расположением частиц новых фаз, возникающих при ФП. Изменения этой микроструктуры можно осуществлять меняя кинетический путь ФП, например, с помощью отжига или закаливания, то есть нагрева или охлаждения. В то же время эти изменения могут радикально менять макроскопические свойства сплава, в частности его пластичность и прочность. Это иллюстрировалось в статье [1] на примере суперсплавов типа Ni_3Al , экстремальные свойства которых привлекают интерес в связи с применениями в авиации и космической технике. Таким образом, понимание кинетических явлений в упорядочивающихся сплавах крайне важно для практического материаловедения.

Кроме того, проблемы кинетики ФП интересны и в плане общих исследований неравновесных систем. Явления, связанные с изменением симметрии и самоорганизацией, то есть самопроизвольным возникновением упорядоченных структур из неупорядоченных, привлекают сейчас внимание во многих областях знания: физике, химии, биологии, обнаруживая черты общности для самых разных объектов. Как обсуждалось в [1] и ниже, экспериментальные и теоретические исследования кинетики ФП в сплавах часто оказываются проще, чем для других систем. В последние годы получены интересные результаты, которые могут иллюстрировать также и общие особенности эволюции неравновесных систем.

Ниже мы описываем имеющиеся подходы к описанию кинетики упорядочивающихся сплавов, а также некоторые теоретические и экспериментальные результаты, недавно полученные в этой области.

1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

Изменение состояния сплава со временем должно описываться какими-то уравнениями, и надо понять, для каких величин писать эти уравнения. Так, при описании простого механического движения, например движения твердого шарика под влиянием внешней силы F , эти уравнения пишутся для координаты шарика r как функции времени t и имеют вид второго закона Ньютона: произведение массы шарика на его ускорение d^2r/dt^2 равно F . Но статистические системы, такие, как сплав, содержат огромное число частиц $N \sim 10^{23}$. Поэтому для их описания в терминах обычной механики нужно было бы решать уравнения для N различных функций $r_i(t)$. Это и технически невозможно, и практически бесполезно, поскольку в действительности наблюдаемые свойства определяются не всеми этими траекториями $r_i(t)$, а лишь их несколькими усредненными характеристиками, такими, как полная

энергия, плотность и т.п. Поэтому для статистических систем адекватным является не механическое, а вероятностное описание, позволяющее находить средние значения, а также — если это почему-либо нужно — и распределения флуктуаций наблюдаемых величин.

Основы такого вероятностного подхода к описанию равновесных систем, то есть статистической термодинамики, были заложены в конце прошлого века в работах выдающихся физиков-теоретиков англичанина Джеймса Клерка Максвелла, австрийца Людвига Эдуарда Больцмана и американца Джозайя Уилларда Гиббса. Было найдено общее выражение для вероятности W любого состояния n равновесной статистической системы, которое зависит только от ее энергии E_n и называется распределением Гиббса:

$$W(n) = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \quad (1)$$

где константа A определяется из условия нормировки: сумма вероятностей $W(n)$ по всем состояниям n равна единице.

В дальнейшем с развитием квантовой механики из распределения Гиббса были выведены все три закона термодинамики, которые до этого рассматривались как взятые из опыта. Кроме того, были сформулированы методы расчета основных величин, характеризующих статистическую систему, термодинамических потенциалов (таких, как свободная энергия, обсуждавшаяся в [1]) исходя из свойств микроскопических частиц, составляющих эту систему, например из свойств и взаимодействий атомов в газе. Зная аналитическое выражение для термодинамического потенциала, с помощью простых операций дифференцирования можно вычислять все наблюдаемые свойства [2].

Таким образом, общая теория равновесных свойств статистических систем достаточно разработана, и основные законы и явления кажутся понятными. В то же время проблемы кинетики, то есть временной эволюции неравновесных систем, в частности в процессах фазовых превращений, изучены значительно меньше, несмотря на большой интерес и важность таких проблем. Это связано как с затрудненностью соответствующих экспериментальных наблюдений, так и с тем, что универсальные теоретические подходы, аналогичные статистической термодинамике, для неравновесных систем пока не разработаны.

В последние годы развивается теоретический подход, ставящий целью распространить вероятностный метод Гиббса также и на системы, далекие от равновесия. Применение этого подхода к исследованиям кинетики ФП в сплавах позволило объяснить многие явления и дало интересные результаты

[3–5]. Ниже мы описываем основные идеи данного подхода.

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СПЛАВОВ

Вернемся к вопросу, поставленному в начале предыдущего раздела: каким образом следует описывать разные состояния сплава и их изменение со временем? Для определенности будем говорить о бинарных сплавах замещения А–В, таких, как сплавы Cu–Zn, Fe–Al или Ni–Al, рассматривавшиеся в статье [1]. Ниже мы обсуждаем только конфигурационную кинетику, то есть изменения в распределении атомов А и В по узлам решетки. Эти изменения происходят вследствие перескоков атомов в соседние позиции, то есть их диффузии по решетке, подробно обсуждавшейся в статье [6]. Как отмечено в этой статье, реально перескоки происходят через вакансии, дефектные узлы кристаллической решетки, свободные от атомов, и поскольку концентрация вакансий c^v всегда мала: $c^v \leq 10^{-4}$, то перескоки разных атомов происходят независимо друг от друга.

Будем нумеровать разные узлы решетки индексом i , понимая под i , например, их координаты \mathbf{r}_i . Распределения разных атомов по узлам i удобно математически описывать с помощью величин n_i^q , равных единице, если узел i занят атомом сорта q , и нулю – если каким-либо другим атомом. При этом вакансии также рассматриваются как атомы. Так, бинарный сплав А–В с вакансиями рассматривается как тройной сплав А–В– v и описывается операторами n_i^A , n_i^B и n_i^v . Поскольку каждый узел i всегда занят каким-нибудь атомом или вакансиею, то сумма n_i^q по всем сортам q равна единице, то есть при каждом i имеется только $q - 1$ независимых величин n_i^q . Тогда распределение атомов по N узлам можно задавать как набор $N(q - 1)$ величин $\{n_i^q\}$, а вероятность реализации такого набора – как $P\{n_i^q\}$. Вследствие упомянутых выше атомных перескоков вероятность $P\{n_i^q\}$ может меняться со временем t . Будем для краткости обозначать разные состояния сплава, то есть наборы $\{n_i^q\}$, греческими буквами α , β и т.д., а вероятность перехода dW из состояния α в состояние β за малый интервал времени dt – как $W(\beta, \alpha)dt$. Тогда изменение вероятности найти систему в состоянии α за время dt , $dP(\alpha) = P(\alpha, t + dt) - P(\alpha, t)$, складывается из полной вероятности прихода в данное состояние из всех других состояний β минус вероятность ухода из данного состояния во все остальные. Согласно элементарной теории вероятностей, вероятность сложного события, соответствующего нескольким независимым событиям, равна произведению вероятностей таких событий. Поэтому как вероятность прихода, так и вероятность ухода имеют вид произведения вероятности осуществления соответствующего начального состояния P на вероятность перехода из него W . Поделив обе части получающегося выражения для dP на dt , получа-

ем основное, или “управляющее”, уравнение (master equation), используемое для описания самых различных кинетических явлений:

$$\frac{dP(\alpha)}{dt} = \sum_{\beta} [W(\alpha, \beta)P(\beta) - W(\beta, \alpha)P(\alpha)]. \quad (2)$$

Обсудим вид вероятности перехода $W(\beta, \alpha)$ в уравнении (2). Поскольку перескоки разных атомов, как отмечено выше, происходят независимо друг от друга, то полная вероятность W равна сумме вероятностей таких перескоков для всех узлов решетки

$$W(\beta, \alpha) = \sum_{i,j,q} w_{ji}^{vq}, \quad (3)$$

то есть сумме вероятностей w_{ji}^{vq} перескока в единицу времени атома сорта q из узла i в соседний вакантный узел j . Чтобы данный перескок имел место, узел i вначале должен быть занят атомом q , а узел j – вакансиею, то есть w_{ji}^{vq} пропорционально $n_i^q n_j^v$. Кроме того, нужно учесть активационный характер данного процесса [6], то есть то, что его вероятность экспоненциально зависит от обратной температуры $1/T$:

$$W(\beta, \alpha) = \sum_{i,j,q} w_{ji}^{vq}, \quad w_{ji}^{vq} = n_i^q n_j^v \omega \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right). \quad (3')$$

Здесь E_a – энергия активации, величина порядка $(15–20)T_m$, где T_m – температура плавления, а предэкспоненциальный множитель ω обычно слабо зависит от температуры и состава сплава [6]. Физической причиной появления малого экспоненциального множителя в вероятности перескока (3) (и других активационных процессов) является то, что процесс должен происходить через образование высокоэнергетичного промежуточного, или переходного, состояния. В нашем случае это состояние соответствует нахождению перескакивающего атома в некоторой средней позиции между начальным и конечным узлами. При этом вблизи данного атома решетка сильно деформирована, так что образование такой конфигурации требует большой энергии возбуждения E_a . Поэтому возникновение данного состояния требует значительной флуктуации в тепловом движении атомов в сплаве, соответствующей приобретению данным атомом энергии $E \sim E_a \gg T$. Вероятность такой флуктуации определяется соотношением Гиббса (1), то есть имеет экспоненциальный характер; это качественно объясняет данную зависимость в (3').

Поставим теперь более тонкий вопрос: какова конфигурационная зависимость энергии активации E_a , то есть как меняется E_a при изменении локального окружения атома в сплаве, например при замене среди соседей атома А части атомов А на атомы В. Поскольку энергии взаимодействия разных пар атомов, например А с А и А с В, различны,

то такая замена должна приводить к изменению начальной энергии E_i^0 атома А в данном узле, так же как и энергии переходного состояния E_t , а следовательно, и энергии возбуждения E_a , равной разности $E_t - E_i^0$. Явное выражение для конфигурационной зависимости E_a можно получить рассматривая энергию взаимодействия V_{pq} различных пар атомов в сплаве, то есть V_{AA} , V_{AB} , V_{BB} , V_{Av} и V_{Bv} . Тогда величины E_a можно выразить через некоторые разности этих энергий и операторы n_k^s заполнения соседних узлов k атомами разных сортов s : $E_a = E_a^{ij,q}(n_k^s)$. Частоты колебаний атомов в ячейках, определяющие предэкспоненциальный множитель ω в (3), также, вообще говоря, зависят от локального окружения, но эта зависимость обычно слаба и в теории пока не учитывается.

Наличие конфигурационной зависимости энергии активации E_a и, следовательно, вероятностей перехода w_{ji}^{qg} и $W(\beta, \alpha)$ в уравнениях (3), (3') очень важно для кинетических явлений, описываемых уравнением (2). Фундаментальным опытным фактом является то, что при самопроизвольной эволюции все неравновесные статистические системы стремятся к одному и тому же конечному, равновесному состоянию, описываемому распределением Гиббса (1). Поэтому соотношение между вероятностями $W(\beta, \alpha)$ и $W(\alpha, \beta)$ должно быть таким, чтобы равновесным решением, обращающим в нуль правую часть уравнения (2), было распределение Гиббса $P(\alpha) = \text{const} \exp[-E(\alpha)/T]$. Это соотношение между вероятностями прямого и обратного переходов как раз и обеспечивается обсуждавшейся конфигурационной зависимостью энергий активации E_a .

Таким образом, используя ту или иную модель межатомных взаимодействий V_{pq} , можно явно выписать основное уравнение (2) для вероятности $P(\alpha, t)$ любого распределения атомов в сплаве. Однако для реальных исследований кинетики вместо $P(\alpha)$ удобнее рассматривать другие величины, имеющие более прямой физический смысл. Так же как и в равновесной термодинамике, такими величинами являются различные средние по распределению $P(\alpha)$, прежде всего среднее заполнение $\langle n_i^q \rangle$ данного узла i атомом сорта q , которое мы будем называть локальной концентрацией и обозначать как c_i^q . При этом угловые скобки означают усреднение по распределению $P(\alpha)$ согласно обычной формуле теории вероятностей:

$$c_i^q = \langle n_i^q \rangle = \sum_{\alpha} n_i^q P(\alpha). \quad (4)$$

Чтобы получить уравнение для изменения локальной концентрации со временем, умножим обе части уравнения (2) на оператор n_i^q и просуммируем обе части равенства по всем состояниям α . Согласно определению (4), в левой части при этом получится производная по времени от локальной концентрации, а справа – средние от произведений оператора n_i^q на величины $W(\beta, \alpha)$ или $W(\alpha, \beta)$, которые, со-

гласно формулам (3), содержат некоторые комбинации операторов заполнения для разных узлов. Если обозначить возникающее при этом среднее как $\langle R_i^q \{ n_k^s \} \rangle$, то получающееся уравнение имеет вид

$$\frac{dc_i^q}{dt} = \langle R_i^q \{ n_k^s \} \rangle. \quad (5)$$

Согласно формулам (3), оператор $R_i^q \{ n_k^s \}$ есть некоторая сумма произведений операторов заполнения разных узлов i, j, \dots, k . Поэтому для решения уравнений (5) нужно уметь вычислять средние от таких произведений $\langle n_i^q n_j^r \dots n_k^s \rangle$. Если пренебречь связью в заполнении разных узлов, то есть их корреляцией, то эти средние равны просто произведению средних для отдельных узлов $c_i^q c_j^r \dots c_k^s$. При этом все операторы n_k^s в правой части (5) заменяются на их средние значения c_k^s и получается явная и замкнутая, хотя и существенно нелинейная система уравнений для нахождения всех $c_i^q(t)$.

Использованное приближение, соответствующее пренебрежению корреляцией в заполнении различных узлов, называют приближением среднего поля. Выполненные до сих пор теоретические исследования использовали, как правило, именно это приближение, и накопленный опыт показывает, что для обсуждаемых явлений данное приближение обычно имеет достаточную точность. В то же время проблема уточнений этого приближения, то есть учета в уравнении (5) также и корреляционных эффектов, не встречает принципиальных трудностей и в последние годы успешно решается [4].

Таким образом, решая в том или ином приближении кинетическое уравнение (5), мы можем описать временную эволюцию любого неравновесного состояния сплава. Отметим, что так же, как и в равновесной термодинамике, это описание дается только через средние значения заполнений узлов $c_i^q(t)$, без рассмотрения их флуктуаций. Для большинства практически интересных проблем такое усредненное описание достаточно, поскольку характерные размеры l неоднородности микроструктур обычно существенно превосходят межатомные расстояния a . При этом в кинетике проявляются только характеристики, усредненные по размерам $l \gg a$, а их флуктуации неважны.

В то же время для некоторых проблем наличие флуктуаций существенно. Так, они играют важную роль в обсуждаемых ниже явлениях нуклеации, образования в метастабильных состояниях зародышей новых стабильных фаз. Для теоретического описания таких явлений нужно рассматривать не только локальные концентрации, но и их флуктуации и исследовать временную эволюцию этих флуктуаций. Это также может быть сделано на основе общего уравнения (2).

3. РОСТ АНТИФАЗНЫХ ДОМЕНОВ

Ниже мы обсуждаем микроскопические процессы, происходящие при ФП упорядочения сплавов, используя как экспериментальные данные, так и теоретические результаты, полученные с использованием кинетического уравнения (5). Как и выше, рассматриваем бинарные сплавы A_cB_{1-c} и считаем, что ФП осуществляется обычным методом закалки, то есть быстрого охлаждения неупорядоченного сплава от высоких температур к температуре T , лежащей ниже температуры упорядочения T_c . Характер возникающих кинетических процессов существенно зависит от положения начальной точки (T, c) на фазовой диаграмме, указывающей области существования равновесных фаз. При этом возможны два качественно разных случая: (А) точка (T, c) лежит в области одной равновесной упорядоченной фазы (как для закалки $a \rightarrow b$ на рис. 1) и (Б) точка (T, c) соответствует области двухфазного равновесия неупорядоченной и упорядоченной фаз (как для закалки $a \rightarrow c, a \rightarrow d$ или $a \rightarrow e$ на рис. 1). В этом разделе мы рассмотрим кинетику для более простого случая (А).

Обсудим сначала качественные черты этой кинетики, которые можно ожидать из общих соображений. Для определенности снова будем говорить о бинарном сплаве A_cB_{1-c} , упорядочивающемся по типу CuZn в ОЦК-решетке. Как отмечалось в статье [1] и выше, локально упорядоченные области здесь могут быть двух типов: те, в которых вершины элементарных кубов ОЦК-решетки обогащены, а цен-

тры обеднены по атомам сорта А (относительно средней концентрации c), и области, в которых вершины обеднены, а центры обогащены по этим атомам. Такие локально упорядоченные области называют антифазными доменами, а границу между антифазными доменами разного типа — антифазной границей (АФГ). Начальное распределение атомов в упорядоченном сплаве хаотично, так что возникновение антифазного домена того или другого типа в каждой локальной области происходит случайно, в зависимости от начальных флуктуаций заполнения данной области. Поэтому вначале, за время порядка среднего времени τ_{AB} обмена положениями соседних атомов А и В, должны возникать хаотически распределенные и микроскопически малые антифазные домены с огромным числом АФГ между ними. Но поскольку наличие АФГ термодинамически невыгодно [1] и равновесию должно соответствовать вполне упорядоченное, то есть однодоменное, состояние, то далее должен начаться рост одних антифазных доменов за счет других. Таким образом, движение и исчезновение АФГ должны происходить так, чтобы средний размер доменов рос, а полная площадь АФГ падала. В принципе этот процесс должен продолжаться неограниченно до полного исчезновения АФГ и образования однодоменного состояния. В действительности такие однодоменные состояния реализуются редко как вследствие замедления движения АФГ при больших размерах домена (рис. 2), так и вследствие эффектов торможения АФГ дефектами кристалла, такими, как дислокации, примеси и т.п. Однако в хорошо отожженных, то есть близких к состоянию равновесия, образцах плотность АФГ бывает достаточно малой (рис. 3).

Для проверки и детализации описанных представлений нужны экспериментальные и теоретические исследования. Однако эксперименты в данной области трудны и относятся обычно только к поздней стадии упорядочений, когда антифазные домены уже велики и включают много атомов [7]. Поэтому полную эволюцию, включая начальную стадию $t \leq \tau_{AB}$, пока можно исследовать в основном только теоретически. Такие исследования были выполнены в работах [5]. Ниже мы описываем некоторые из полученных результатов.

Для простоты и наглядности мы ограничимся результатами для двумерной модели сплава с фазовой диаграммой, показанной на рис. 1 (и качественно сходной с фазовой диаграммой реальных сплавов Fe-Al, обсуждаемых ниже). Упорядоченная структура здесь является двумерным аналогом упорядочения типа CuZn в ОЦК-решетке и соответствует шахматному чередованию заполнений узлов, показанному на рис. 2, 4 и 5. Уравнение (5) в приближении среднего поля решалось численными методами для квадратной кристаллической решетки из 128×128 узлов с периодическими граничными

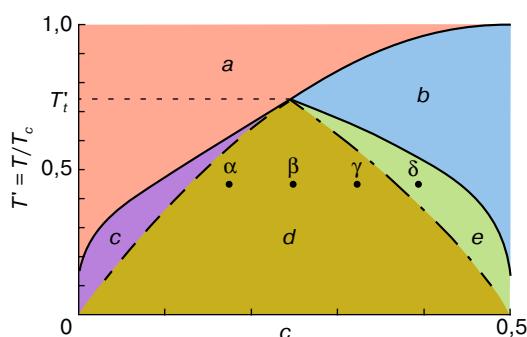


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма для используемой модели сплава. Здесь $T = T/T_c$, где T_c — максимальная, или критическая, температура упорядочения. Сплошные линии указывают границы областей существования однородных фаз, неупорядоченной (a) и упорядоченной (b). Области c, d и e соответствуют двухфазному равновесию, возможному для $T' < T'_t$, где T'_t — трикритическая температура. В области c возможно существование метастабильной неупорядоченной, а в области e — метастабильной упорядоченной фазы. В области d сплав неустойчив относительно спинодального распада, см. текст. Точки α, β, γ и δ указывают состояния закаленного сплава, изучавшиеся в работе [5].

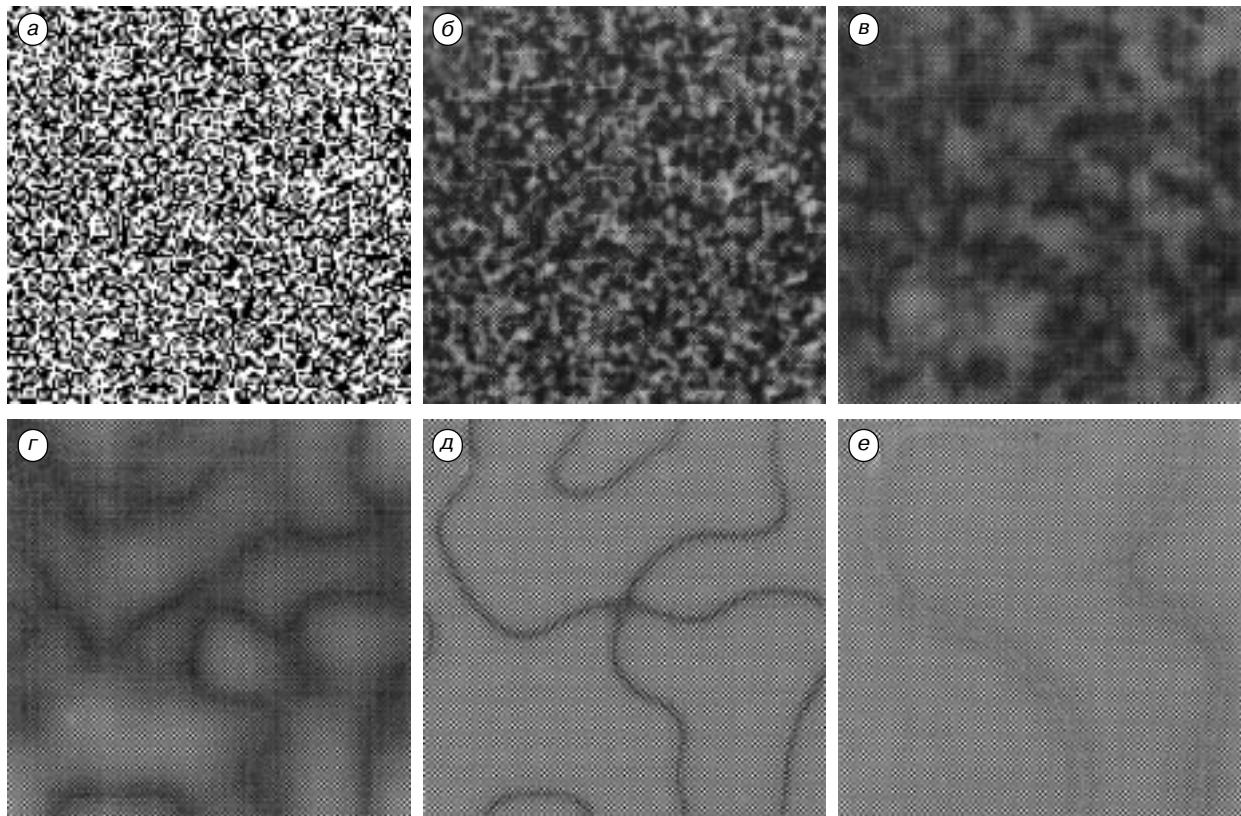


Рис. 2. Временная эволюция локальных концентраций $c_i(t)$ для описанной в тексте двумерной модели сплава A_cB_{1-c} при значениях $T' = T'_t = 0,74$ и $c = 0,3$. Интенсивность зачернения каждого узла решетки i пропорциональна величине $(c_i - c_{\min})/(c_{\max} - c_{\min})$, где c_{\min} и c_{\max} – минимальное и максимальное значение c в решетке при данном t . Рисунки (а)–(е) соответствуют следующим значениям приведенного времени $t' = t/\tau_{AB}$, где τ_{AB} – среднее время обмена положениями соседних атомов А и В: 0 (а), 0,5 (б), 2 (в), 5 (г), 10 (д) и 200 (е)

условиями. Перескоки атомов по узлам для простоты описывались в модели прямого обмена атомов А и В вместо более реалистической модели обмена через вакансии, обсуждавшейся выше, поскольку было найдено, что результаты для обеих моделей практически совпадают (с точностью до переобозначения параметров этих моделей). Начальное распределение локальных концентраций $c_i^A = c_i$ задавалось в виде суммы постоянного значения c и малой случайной флуктуации δc_i . Детали модели и расчетов описаны в [5].

Для рассматриваемого случая закалки в область однофазного упорядочения временная эволюция иллюстрируется на рис. 2. Для удобства наблюдения за локальными концентрациями $c_i(t)$ разные узлы решетки i изображены квадратами. При этом узлы с максимальным значением $c_i(t)|_{\max} = c_{\max}$ окрашены в черный цвет, узлы с минимальным $c_i(t)|_{\min} = c_{\min}$ – в белый цвет, а для узлов с промежуточными c_i интенсивность зачернения пропорциональна $(c_i - c_{\min})/(c_{\max} - c_{\min})$. В начальном состоянии случайно распределенные флуктуации δc_i для простоты взяты равными по величине: $\delta c_i = \pm 0,01$,

поэтому на кадре 2а (в отличие от последующих) каждый из узлов окрашен либо в черный, либо в белый цвет.

Видно, что вследствие обсуждавшейся в статье [1] и выше неустойчивости начального состояния относительно флуктуаций параметра порядка эти флуктуации быстро растут со временем, что приводит к возникновению антифазных доменов. В первые моменты после закалки (кадры 2б и 2в) эти домены имеют микроскопические размеры и имеется множество АФГ. Однако отмеченная термодинамическая невыгодность наличия АФГ приводит к тому, что домены быстро растут, а площадь АФГ уменьшается вследствие как сокращения их числа, так и уменьшения их кривизны. При больших временах $t \gg \tau_{AB}$, когда антифазные домены становятся большими, скорость их роста заметно замедляется.

Таким образом, представленные результаты подтверждают изложенные качественные соображения и показывают, что в рассматриваемом случае (А) упорядочение осуществляется по механизму роста антифазных доменов. Для немалых времен $t \geq 10\tau_{AB}$

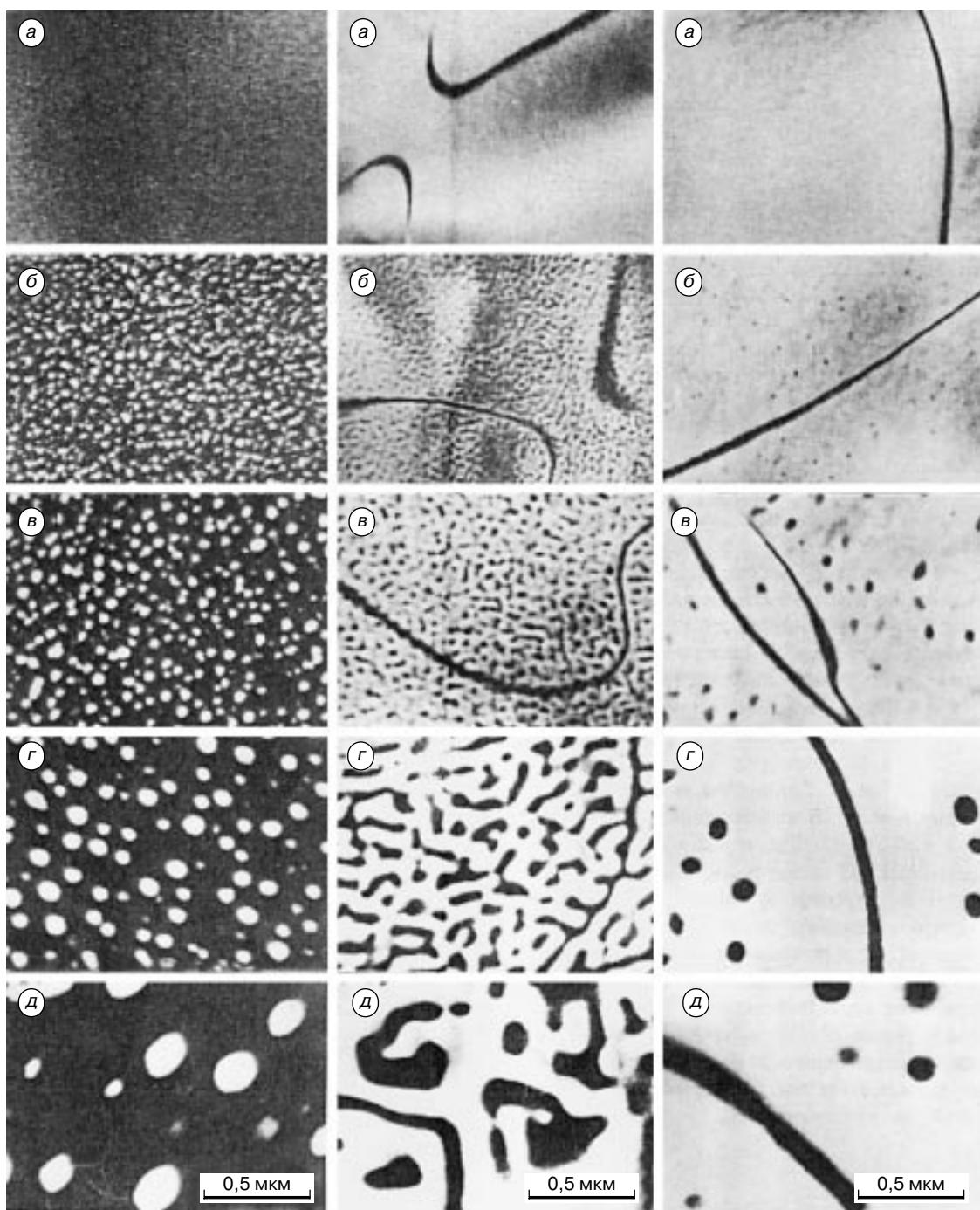


Рис. 3. Эволюция микроструктуры сплавов Fe_{1-c}Al_c после закалки из однородных высокотемпературных состояний в область двухфазного равновесия [8]. Светлые участки соответствуют упорядоченной фазе, темные – неупорядоченной. Первая, вторая и третья колонки описывают различные закаленные состояния, соответствующие областям *c*, *d* и *e* на рис. 1, со следующими значениями (*c*, *T*): (0,23; 843 К); (0,247; 841 К) и (0,249; 843 К). Времена *t* отжига после закалки (в мин): (а) *t* = 0; (б) *t* = 15 для первой и третьей, и *t* = 10 для второй колонки; (в) *t* = 100; (г) *t* = 1000; (д) *t* = 10 000. Темные полосы на электронограммах (а)–(в) во второй и (а)–(д) третьей колонках соответствуют антифазным границам

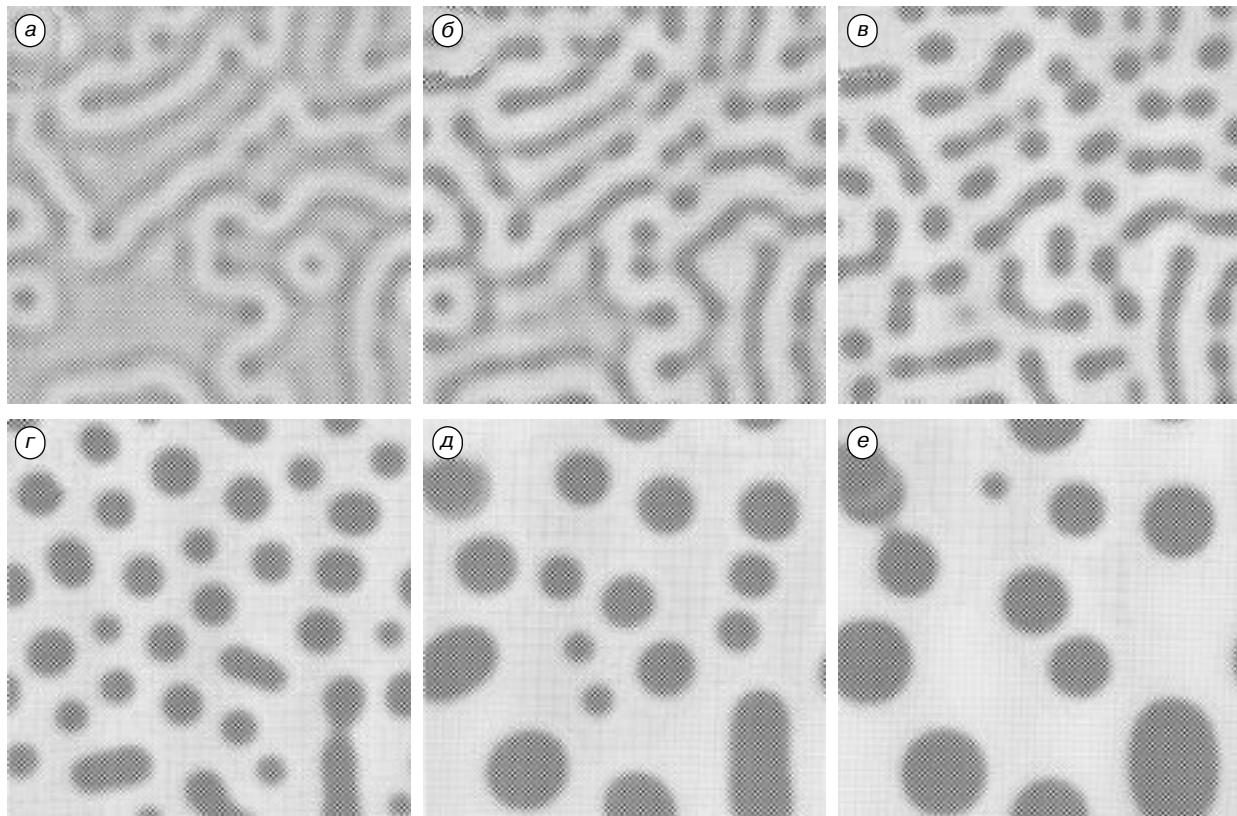


Рис. 4. Временная эволюция $c_i(t)$ в используемой модели сплава после закалки из неупорядоченного состояния с $c = 0,175$ к $T' = 0,424$ (в состояние α на рис. 1) для следующих значений приведенного времени t' : 50 (а), 100 (б), 200 (в), 1000 (г), 4000 (д) и 9000 (е)

этот рост удобно описывать в терминах движения антифазных границ. При этом в кинетике АФГ проявляются своеобразные явления, связанные с упоминавшимся замедлением их движения, временной эволюцией внутренней структуры и подвижности АФГ и т.д. Эти явления сейчас активно исследуются (см., например, [7, 5]).

4. КИНЕТИКА УПОРЯДОЧЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЕМОГО РАСПАДОМ СПЛАВА

В случае когда сплав закаливается в область двухфазного равновесия, кинетика фазовых переходов усложняется. Кроме упорядочения и роста антифазных доменов здесь должен происходить распад сплава на две фазы с разными концентрациями c_1 и c_2 , соответствующими границам однофазности для данной температуры T , эти границы называют бинодалиами. Так, для фазовой диаграммы на рис. 1 c_1 соответствует бинодали, разделяющей области a и c , а c_2 – бинодали между областями b и e , причем под c_2 здесь нужно понимать среднюю концентрацию \bar{c}_2 в упорядоченной фазе, усредненную по всем подрешеткам [1]. Однако изменения средней концентрации при распаде на массивные

области требуют диффузионных перемещений атомов на большие расстояния, то есть многих атомных перескоков, в отличие от простого упорядочения, достигаемого уже простым обменом положениями соседних атомов. Поэтому ФП в рассматриваемом случае носит “двухступенчатый” характер. Сначала за относительно короткие времена $t \sim \tau_{AB}$ возникают локальное упорядочение и антифазные домены при почти неизменной средней концентрации $\bar{c} \approx c$, а затем начинается более длительный распад на упорядоченную и неупорядоченную фазы с разными значениями \bar{c} . При этом отмечавшееся в [1] наличие в области антифазных границ локальной неупорядоченности делает их естественными центрами зарождения неупорядоченной фазы.

Однако сам распад сплавов даже при отсутствии упорядочений (например, при распаде на неупорядоченные фазы) сопровождается сложными кинетическими явлениями, полное объяснение которых потребовало бы отдельной статьи. Поэтому здесь мы только кратко опишем эти явления.

В зависимости от положения начального состояния (T, c) в двухфазной области фазовой диаграммы возможны два существенно разных механизма

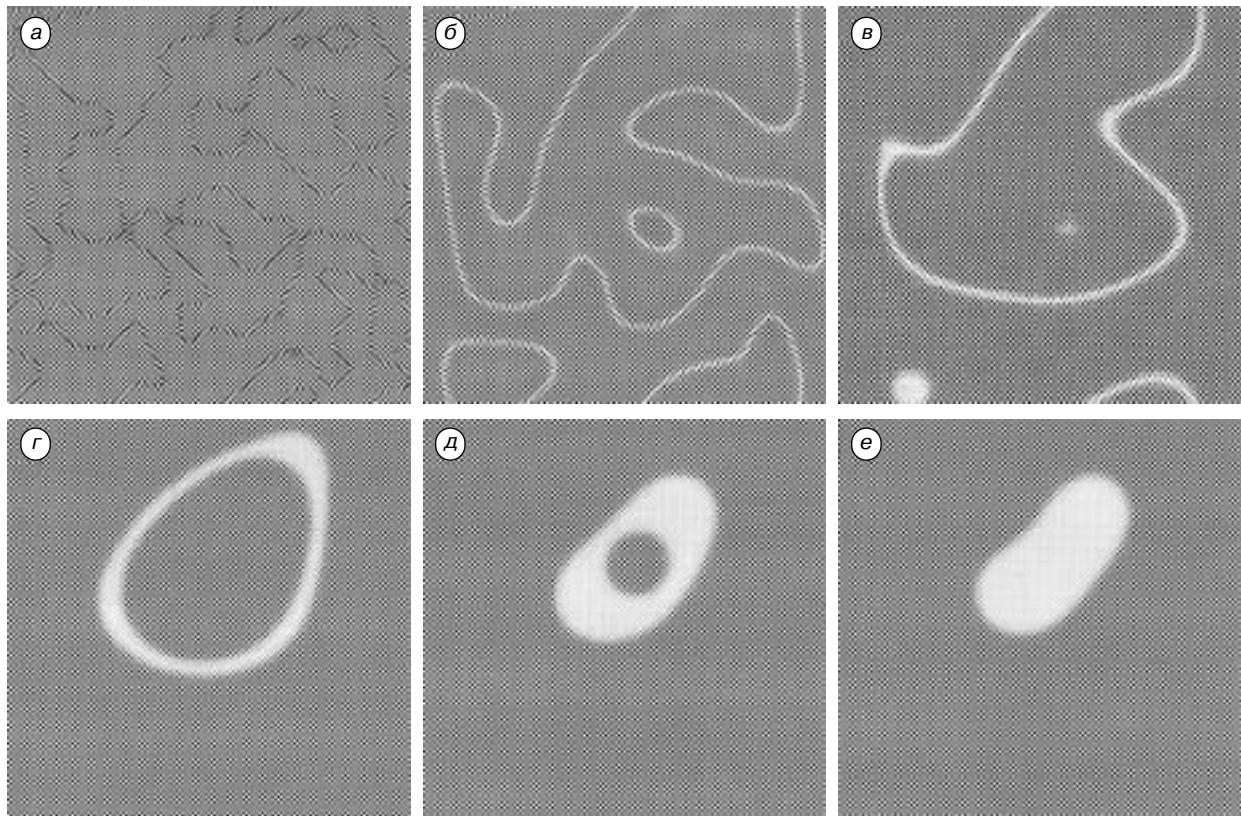


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для $c = 0,415$, $T' = 0,424$ (состояние δ на рис. 1) и следующих t' : 1 (а), 10 (б), 1000 (в), 9000 (г), 23 000 (д) и 25 000 (е)

распада: нуклеация из метастабильного состояния и спинодальный распад. Наличие метастабильности, то есть сохранения исходного однородного состояния в течение времени, много большего, чем время атомного обмена τ_{AB} , возможно тогда, когда начальная точка (T, c) находится достаточно близко к границе устойчивости однородной фазы, то есть к бинодали. Так, в области c на рис. 1 возможна метастабильность неупорядоченной фазы, а в области e — метастабильность однородной упорядоченной фазы. Физической причиной метастабильности является необходимость преодоления термодинамического барьера для образования зародышей новой фазы, связанного с межфазной поверхностной энергией.

Как отмечалось в статье [1], одним из основных принципов статистической физики является минимальность в состоянии равновесия упоминавшихся термодинамических потенциалов, в частности свободной энергии F (которая близка по смыслу к энергии системы E). Это означает, что статистическая система всегда эволюционирует к состоянию с меньшей свободной энергией. Однако рождение зародыша новой фазы, например сферической “капли” радиуса R , приводит к возрастанию энергии и свободной энергии на величину $4\pi\gamma R^2$, где γ — по-

верхностная энергия на единицу площади. В то же время “объемный” выигрыш в F при рождении этого зародыша, связанный с уменьшением свободной энергии при переходе от метастабильной к стабильной фазе, пропорционален объему зародыша $\frac{4}{3}\pi R^3$. Таким образом, при малых R этот объемный выигрыш в F всегда меньше, чем поверхностный проигрыш, и образование зародыша термодинамически невыгодно. Только начиная с некоторого достаточно большого радиуса, называемого критическим радиусом R_c , рост зародыша начинает сопровождаться уменьшением свободной энергии и процесс может идти самопроизвольно. Поэтому возникновение зародыша новой фазы в метастабильном состоянии требует значительной флуктуации, приводящей к образованию в качестве переходного состояния критического зародыша и возрастанию свободной энергии на величину $\Delta F_c(R_c)$, соответствующую рождению такого зародыша. Как обсуждалось в разделе 2, вероятность такой флуктуации w_c экспоненциально падает с ростом энергии активации $E_a \sim \Delta F_c$:

$$w_c \sim \tau_{AB}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{T}\right).$$

Можно показать, что с приближением начального состояния (T, c) к бинодали размер критического зародыша и соответствующий ему термодинамический барьер ΔF_c резко растут. При этом вероятность w_c крайне мала и метастабильное состояние может сохраняться очень долго.

В реальных сплавах зародыши могут возникать не только вследствие обсуждавшихся тепловых флуктуаций, но и вблизи подходящих примесей и дефектов кристаллической решетки, подобно конденсации переохлажденного пара на пылинках в атмосфере. Но как при флуктуационном, так и при примесном механизме нуклеация происходит через образование отдельных, невзаимодействующих зародышей, что и отражается в возникающей микроструктуре.

Однако с удалением начальной точки (T, c) на фазовой диаграмме от бинодали барьер ΔF_c для рождения зародышей уменьшается, и при некоторой концентрации c_s он обращается в нуль. Линия $c = c_s(T)$ или $T = T_s(c)$ в плоскости (T, c), соответствующая таким точкам, называется спинодалью. При $T < T_s(c)$ образование новой фазы уже не требует энергии активации и исходное состояние становится неустойчивым относительно сколь угодно малых флуктуаций локальной концентрации. Эти спинодали на рис. 1 показаны штриховыми линиями, а область d , ограниченную этими линиями, называют областью спинодальной неустойчивости. При закалке однородного сплава в данную область связанные флуктуации концентрации и упорядоченности растут со временем по экспоненциальному закону $\Delta c(t) \sim \Delta c_0 \exp(-t/\tau_{AB})$, до тех пор пока эти флуктуации не перестают быть малыми и не начинают сильно взаимодействовать друг с другом. В связи с этим мелкие зародыши новой фазы на начальных стадиях ФП хаотично и однородно распределены по объему сплава и микроструктура существенно отличается от картины роста отдельных капель, характерной для нуклеации.

Эти различия между механизмами нуклеации и спинодального распада иллюстрируются на рис. 3, где представлены результаты экспериментального изучения методом электронной микроскопии [8] сплава $Fe_{1-c}Al_c$ после его закалки в двухфазную область фазовой диаграммы, которая для исследованных c и T качественно сходна с изображенной на рис. 1. При этом начальное состояние для первой, второй или третьей колонки качественно соответствует областям c, d или e и закалке $a \rightarrow c, b \rightarrow d$ или $b \rightarrow e$ на рис. 1. Видно, что состояния c и e эволюционируют по механизму нуклеации путем роста капель новой фазы (соответственно светлых или темных), в то время как ФП для состояния d происходит по совершенно иному типу спинодального распада, соответствующего описанной выше картине растущих и взаимодействующих флуктуаций состава.

В дальнейшем начинается рост частиц новой фазы. Так же как и при росте антифазных доменов, этот процесс обусловлен стремлением системы уменьшить межфазную поверхностную энергию либо путем слияния таких частиц, либо путем роста более крупных из них за счет "испарения" более мелких. Оба эти процесса можно видеть на рис. 3. Видно также, что антифазные границы играют роль зародышей неупорядоченной фазы в соответствии со сделанным выше замечанием.

Экспериментальные результаты типа представленных на рис. 3 пока удается получать только для поздних стадий фазовых превращений, когда зародыши новых фаз уже велики. Так, экспериментальное разрешение на рис. 3 составляет порядка ста постоянных решетки, то есть наблюдаются только частицы, содержащие миллион и более атомов. Для изучения более ранних, микроскопических стадий ФП можно, как и выше, использовать теоретические результаты. Некоторые из таких результатов приводятся на рис. 4 и 5, они получены для модели, описанной в предыдущем разделе. Эти результаты иллюстрируют обсуждавшийся выше двухступенчатый характер ФП, так же как и роль антифазных границ как центров зарождения неупорядоченной фазы.

Рисунок 4 иллюстрирует спинодальный распад при закалке типа $a \rightarrow d$ в состояние α на рис. 1. Видно, что уже для небольших антифазных доменов движение АФГ, обеспечивающее рост этих доменов, тормозится выпадением и ростом неупорядоченной фазы на АФГ. Вследствие этого образуются чередующиеся "слои" упорядоченной и неупорядоченной фаз. Дальнейшая эволюция определяется обсуждавшимся выше стремлением системы уменьшить межфазную поверхностную энергию. Это приводит к скруглению формы образующихся "капель" упорядоченной фазы и дальнейшему росту больших капель за счет исчезновения малых. При этом кадры 4 $_2$ –4 $_4$ могут иллюстрировать упомянутый выше механизм испарения–конденсации капель, а кадр 4 $_4$ – механизм их слияния.

Рисунок 5 соответствует закалке $a \rightarrow e$ в состояние δ на рис. 1. Кадры 5 $_a$ и 5 $_b$ показывают, что начальный рост антифазных доменов здесь сходен со случаем однофазного упорядочения на рис. 2. Затем возникают новые явления, связанные с возможностью того, что АФГ будет зародышем неупорядоченной фазы. В рассматриваемой метастабильной области для устойчивости зародыша нужно, чтобы его размер был больше критического, иначе он будет неустойчив и испарится. Это и происходит для двух небольших зародышей кадра 5 $_c$, возникших при коллапсе антифазных доменов кадра 5 $_b$. В то же время размеры петлеобразной АФГ на кадрах 5 $_c$ и 5 $_d$, по-видимому, больше критических и эта АФГ эволюционирует к образованию массивной неупорядоченной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эта и предшествующая статья [1] ставили целью показать, что физические явления в упорядочивающихся сплавах отличаются богатством и разнообразием и что их изучение представляет собой не только важную, но и увлекательную область современной физики. В то же время даже из приводившихся простых примеров видно, что микроскопическое понимание многих из этих явлений пока находится на начальном уровне и что вопросов пока больше, чем достоверных ответов. В еще большей степени это относится к кинетическим явлениям при наличии сильной упругой или пластической деформации, что упоминалось в [1] в связи с проблемой суперсплавов. Однако экспериментальные и теоретические исследования этих проблем ведутся широко и интенсивно, так что в ближайшие годы можно ожидать значительного прогресса в понимании таких явлений. Кроме того, настоящая статья может иллюстрировать связь и взаимное дополнение экспериментальных и теоретических исследований сложных проблем. Такая взаимосвязь характерна для всех областей современного естествознания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вакс В.Г. Упорядочивающиеся сплавы: Структуры, фазовые переходы, прочность // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 115–123.

2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
3. Chen L.Q. // Mod. Phys. Lett. 1993. Vol. 7. P. 1857–1881.
4. Вакс В.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. С. 65–70; 1996. Т. 63. С. 447–452.
5. Dobretsov V.Yu. et al. // Europhys. Lett. 1995. Vol. 31. P. 417–422; Phys. Rev. 1996. Vol. 54. P. 3227–3239.
6. Бокштейн Б.С. Почему и как движутся атомы в твердых телах // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 108–115.
7. Allen S.M., Cahn J.W. // Acta Metall. 1979. Vol. 27. P. 1085–1095.
8. Oki K. et al. // Phase Transitions. 1987. Vol. 10. P. 257–276.

* * *

Валентин Григорьевич Вакс, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния Московского физико-технического института, главный научный сотрудник Российского научного центра “Курчатовский институт”. Область научных интересов – теория конденсированного состояния. Автор 120 научных трудов и одной монографии.