

А. Г. ХАЧАТУРЯН

ТЕОРИЯ
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
И СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1974

530.1
X 29
УДК 539.1

Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. А. Г. Х а ч а т у р я н. Монография. Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1974 г.

В книге дается изложение теории фазовых превращений в твердых растворах и ее приложений к проблеме формирования кристаллической структуры упорядоченных фаз замещения и внедрения и субструктуры гетерофазных сплавов. Важное место в книге занимает сопоставление результатов теоретического анализа и данных рентгеноструктурного, нейтроноструктурного и электронномикроскопического экспериментов. В частности, рассматривается проблема расшифровки картин электронной микродифракции с помощью метода статических концентрационных волн, проблема габитуса и формы выделений новой фазы, их ориентационные соотношения и пространственное расположение. Подробно разбирается доменный механизм и морфология модулированных структур в распадающихся твердых растворах.

Рисунков 82, таблиц 3, библиография 269 названий.

© Издательство «Наука», 1974 г.

Армен Гургенович Хачатурян

**ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

М., 1974 г., 384 стр. с илл.

Редактор *В. А. Григорова*

Техн. редактор *А. П. Колесникова*

Корректор *Т. А. Палькова*

Сдано в набор 31/I 1974 г. Подписано к печати 21/V 1974 г. Бумага 60×90^{1/16}.
Физ. печ. л. 24 Условн. печ. л. 24 Уч.-изд. л. 24,96 Тираж 4800 экз. Т-09723.
Цена книги 2 р. 36 к. Заказ № 143

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука». Москва, Шубинский пер., 10

X 20403-077
053(01)-74 126-74

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		6
Г л а в а	I. Феноменологическая теория упорядочения	9
§	1. Кристаллография упорядоченных сплавов	9
§	2. Рассеяние рентгеновских лучей твердыми растворами	14
§	3. Устойчивость однородных твердых растворов	31
§	4. Феноменологическая теория фазовых переходов второго рода	41
Г л а в а	II. Феноменологическая теория распада твердых растворов	57
§	5. Термодинамика распадающихся твердых растворов	57
§	6. Спинодальный распад твердых растворов	63
§	7. Распад метастабильного твердого раствора	80
§	8. О возможности образования метастабильных периодических распределений концентрации	88
Г л а в а	III. Статистическая теория фазовых переходов порядок — беспорядок в двухкомпонентных растворах замещения и внедрения	99
§	9. Модель твердого раствора в статистической теории упорядочивающихся сплавов	99
§	10. Метод статических концентрационных волн в уравнениях самосогласованного поля (простые решетки Изинга)	103
§	11. Использование метода электронной микродифракции и статических концентрационных волн для расшифровки структуры субокислов тантала	116
§	12. Критерий Е. М. Лифшица и устойчивость сверхструктур относительно образования антифазных доменов	122
§	13. Сверхструктуры замещения и внедрения в ГЦК и ОЦК решетках, устойчивые относительно образования антифазных доменов	129
§	14. Метод статических концентрационных волн в уравнениях самосогласованного поля (сложные решетки Изинга)	142
§	15. Упорядочение в гидридах (дейтеридах) ОЦК металлов (Ta, Nb)	150
§	16. Равновесный ближний порядок в бинарных твердых растворах	159
§	17. Определение энергетических и термодинамических характеристик сплавов Fe — Al методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей	169

§ 18.	Вычисление фурье-компонент энергий смещения методом псевдопотенциала	176
§ 19.	Учет корреляции в сплавах при произвольном радиусе межатомного взаимодействия	182
Глава IV.	Упругая энергия и морфология гетерофазных растворов	192
§ 20.	Субструктура гетерофазных сплавов	192
§ 21.	Соприжение фаз и внутренние напряжения	194
§ 22.	Энергия внутренних напряжений упруго анизотропного кристалла, содержащего когерентные включения новой фазы	200
§ 23.	Внутренние напряжения и форма изолированного когерентного включения	206
§ 24.	Оптимальная форма пластинчатых включений в плоскости габитуса	215
§ 25.	Энергия внутренних напряжений в макроскопически однородном конечном гетерофазном кристалле	224
§ 26.	Зоны Гинье — Престона и когерентные выделения новой фазы	233
§ 27.	Дифракция рентгеновских лучей и электронов на кристаллах, содержащих когерентные выделения	241
§ 28.	Роль внутренних напряжений и вакансий в термодинамике образования устойчивых сегрегаций (<i>K</i> -состояния)	247
Глава V.	Внутренние напряжения и периодические системы концентрационных доменов в гетерофазных кристаллах. Модулированные структуры	257
§ 29.	Модулированные структуры и упругие концентрационные домены	259
§ 30.	Одномерная модулированная структура	271
§ 31.	Двухмерная модулированная структура	273
§ 32.	Трехмерная модулированная структура	281
§ 33.	Периодические системы упругих концентрационных доменов, возникающих при распаде однородного твердого раствора на кубическую и тетрагональную фазы	286
Глава VI.	Модулированные структуры. Сравнение с экспериментом.	300
§ 34.	Сателлиты на рентгенограммах сплавов, содержащих модулированные структуры	300
§ 35.	Электронномикроскопический анализ морфологии модулированных структур	308
§ 36.	Происхождение слабо тетрагональных фаз	314
Глава VII.	Деформационное взаимодействие примесных атомов	322
§ 37.	Введение	322
§ 38.	Потенциалы деформационного взаимодействия примесных атомов в растворах внедрения и замещения	324
§ 39.	Расчет потенциалов деформационного взаимодействия атомов замещения и внедрения	334
§ 40.	Влияние статических смещений на дифракционные эффекты в сверхструктурах внедрения	338
§ 41.	Упругая энергия двухкомпонентного твердого раствора (континуальное приближение)	343

§ 42. Деформационное взаимодействие атомов углерода в железо-углеродистом мартенсите	346
§ 43. Влияние морфологии мартенситного кристалла на процессы упорядочения примеси внедрения	353
§ 44. Мартенсит с аномальной тетрагональностью	355
§ 45. Спинодальный распад в железо-углеродистом мартенсите	359
Приложения	367
1. Асимптотика больших времен в линейной теории спинодального распада	367
2. Минимизация свободной энергии по параметрам $\gamma_s(j_s)$	368
3. Энергия внутренних напряжений ΔE в асимптотическом случае тонких пластинчатых включений	370
4. Вычисление энергии ΔE для одномерной модулированной структуры	374
Литература	379

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наиболее распространенные методы получения материалов с особыми механическими, электрическими, магнитными и другими свойствами основаны на широком использовании фазовых превращений в сплавах. Свойства сплавов теснейшим образом связаны с их структурой, кристаллической и субмикроскопической. Последняя возникает в гетерофазных состояниях и определяется формой, взаимным расположением и степенью дисперсности продуктов фазового превращения. Особенно ценными физическими свойствами обладают так называемые стареющие сплавы с высокой степенью дисперсности фазовых составляющих. В современной технике используются сплавы, находящиеся как в гомогенных, так и в гетерофазных (гетерогенных) состояниях. В первом случае материал представляет собой однофазный твердый раствор, физические свойства которого в основном определяются структурой кристаллической решетки. Во втором случае это смесь фаз, отличающихся друг от друга составом и кристаллической структурой. Таким образом, тщательное изучение кристаллической и субмикроскопической (гетерогенной) структуры сплавов имеет большое научное и практическое значение. Оно позволяет установить связь между структурой и свойствами сплавов.

Особенно существенный прогресс в этой области был достигнут в последние годы в связи с широким использованием дифракционной электронной микроскопии и тонких методов рентгеноструктурного и нейтронографического анализа. Обширный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, не может быть полностью осознан и систематизирован без соответствующего развития теоретических представлений. При написании книги автор имел в виду восполнить некоторый пробел, существующий между экспериментальными и теоретическими исследованиями структуры сплавов. Книга представляет собой попытку систематического изложения теории и ее приложений к вопросам структуры твердых растворов. Она, разумеется, не в состоянии охватить весь материал, относящийся к данной теме. Книга в значительной ме-

ре основана на результатах, полученных автором в последние годы, и, естественно, отражает его точку зрения на проблему. Список литературы не может претендовать на полноту — цитируются, в основном, лишь те работы, которые фактически используются в тексте.

В книге затрагиваются четыре основных вопроса: структурные аспекты фазовых переходов порядок — беспорядок, явления распада, роль внутренних напряжений в формировании гетерофазной структуры и теория деформационного взаимодействия примесных атомов внедрения и замещения.

Первая глава посвящена изложению кристаллогеометрии процессов упорядочения и термодинамической теории фазовых переходов второго рода в сплавах. В ней также дано краткое изложение кинематической теории рассеяния несовершенными твердыми растворами.

Во второй главе рассматриваются вопросы теории распада (обычного и спинодального).

Третья глава целиком посвящена статистической теории неидеальных твердых растворов с произвольным потенциалом межатомного взаимодействия. Теория основана на использовании метода статических концентрационных плоских волн. Даны приложения теории к конкретным вопросам физического металловедения: определению структуры субокислов Ta и гидридов Ta, Nb, построению диаграмм равновесия Fe — Al по данным диффузного рассеяния рентгеновских лучей неупорядоченными твердыми растворами.

Четвертая глава посвящена изучению влияния внутренних напряжений, связанных с фазовым превращением, на морфологию гетерофазного состояния. В ней изложена общая теория внутренних напряжений в произвольной системе когерентных включений новой фазы и рассмотрены вопросы, касающиеся форм, ориентаций и ориентационных соотношений включений новой фазы и матрицы. Обсуждаются эффекты, связанные с образованием когерентных пластинчатых включений и зон Гинье — Престона. Общая теория внутренних напряжений используется также для объяснения эффекта К-состояния — образования стабильных микросегрегаций атомов в однофазной области диаграммы состояния.

Пятая глава посвящена изложению теории упругих концентрационных доменов в распадающихся твердых растворах, механизм образования которых во многом аналогичен механизму образования доменов в ферромагнитных материалах. Теория упругих концентрационных доменов привлекается для объяснения модулированных периодических макроструктур, возникающих на промежуточной стадии распада твердого раствора.

Сопоставление теоретических результатов и экспериментальных данных, накопленных в ходе рентгеновского и электронно-микроскопического изучения модулированных структур, проведено в шестой главе.

Наконец, седьмая глава посвящена изучению деформационного взаимодействия примесных атомов внедрения и замещения, связанного со статическими искажениями кристаллической решетки. Излагается общая линейная теория деформационного взаимодействия примесных атомов, учитывающая дискретную структуру кристаллической решетки. Подробно рассмотрены приложения теории к железо-углеродистому мартенситу. В частности, обсуждаются фазовый переход порядок — беспорядок, спинодальный распад и т. д.

Автор надеется, что книга окажется полезной научным работникам, занимающимся теоретическими и экспериментальными исследованиями сплавов методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, металлофизикам и металловедам, а также студентам старших курсов соответствующих специальностей.

Автор выражает глубокую благодарность своим коллегам М. П. Усикову, С. В. Семеновской, В. А. Соменкову, Е. Г. Книжник и Я. Л. Линецкому, предоставившим в его распоряжение результаты своих экспериментальных исследований и активно участвовавшим в обсуждении различных аспектов проблемы фазовых переходов. Автор также выражает глубокую благодарность академику Г. В. Курдюмову и сотрудникам лаборатории теоретической физики Института металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ им. И. П. Бардина за плодотворные обсуждения и, в особенности, Г. Л. Краско, написавшему раздел об использовании метода псевдопотенциалов в теории упорядочения сплавов непереходных металлов. Автор пользуется случаем поблагодарить доктора де Воса, доктора Варлимонта, П. Я. Сюткину за возможность воспользоваться их электронными микрофотографиями.

Автор

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ

§ 1. Кристаллография упорядоченных сплавов

Во многих случаях фазовые превращения в твердых растворах могут рассматриваться как результат перераспределения атомов по узлам некоторой кристаллической решетки. При этом возможны два случая. В первом из них перераспределение атомов происходит в масштабах, соизмеримых с межатомными расстояниями, и приводит к появлению упорядоченной фазы. Во втором случае перераспределение атомов происходит в масштабах, существенно превышающих межатомные расстояния. При этом происходит расслоение (распад) однородного твердого раствора на две или более фаз, отличающихся друг от друга составом.

Идея о том, что в твердых растворах могут существовать упорядоченные фазы, была впервые высказана Тамманом в 1919 г. [1]. Однако систематическое изучение этого явления началось несколько позже в работах Бейна (1923) [2], Иоханссона и Линде (1925) [3] и др. и было связано с широким использованием методов рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурные исследования позволили получить весьма подробную информацию о кристаллографии упорядоченных твердых растворов и легли в основу сложившихся к настоящему времени представлений о фазовых переходах типа порядок — беспорядок.

Высокотемпературное состояние упорядочивающихся сплавов замещения представляет собой однородный твердый раствор, в котором атомы компонентов хаотическим образом распределены по узлам кристаллической решетки. Такое состояние является неупорядоченным. В неупорядоченном состоянии вероятность заполнения любого узла атомом сорта α есть постоянная величина, которая равна атомной доле c_α компонента α . При понижении температуры происходит фазовый переход типа порядок — беспорядок. В результате фазового перехода узлы кристаллической решетки неупорядоченного раствора разбиваются на несколько подрешеток. Возможность разбиения узлов твердого раствора на подрешетки связана с тем обстоятельством, что вероятности заполнения узлов различаются для различных подрешеток и равны друг другу для одной и той же подрешетки. В геометрическом отношении каждая подрешетка представляет собой пространствен-

ную сетку, основные трансляции которой в целое число раз больше, чем соответствующие основные трансляции неупорядоченного раствора.

В этом параграфе мы будем трактовать термин «подрешетка» более широко, чем это делается обычно. Подрешеткой мы будем называть решетку, трансляционный мотив которой может содержать несколько узлов (при обычном определении мотив подрешетки обязательно содержит только один узел), но все эти узлы являются кристаллографически эквивалентными и могут быть совмещены друг с другом преобразованиями симметрии упорядоченной фазы. Упорядоченные фазы, возникающие в результате разбиения решетки неупорядоченного кристалла на несколько кристаллографически неэквивалентных подрешеток, обычно называют сверхструктурами.

Таким образом, процесс упорядочения заключается в перераспределении атомов компонентов между различными подрешетками. Он всегда сопровождается понижением симметрии пространственной группы кристалла. В самом деле, все преобразования симметрии неупорядоченного кристалла, совмещающие друг с другом узлы, принадлежащие к различным подрешеткам, перестают быть элементами симметрии упорядоченного кристалла, так как в последнем эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными. Таким образом, кристаллографическая симметрия упорядоченной фазы всегда является подгруппой симметрии неупорядоченной фазы.

Степень упорядочения твердого раствора зависит от величины отклонений вероятностей заполнения узлов различных подрешеток $\Delta_\alpha(p)$ от тех значений, которые они имели в неупорядоченном состоянии (от атомных долей соответствующих компонентов):

$$\Delta_\alpha(p) = n_\alpha(p) - c_\alpha, \quad (1.1)$$

где α — номер сорта атома, p — номер подрешетки, $n_\alpha(p)$ — атомная доля компонента α в p -й подрешетке (вероятность заполнения узла p -й подрешетки). Если число подрешеток в z -компонентном сплаве равно P , то степень порядка в сплаве характеризуется набором из Pz отклонений $\Delta_\alpha(p) = n_\alpha(p) - c_\alpha$. Однако не все эти отклонения являются независимыми. Они связаны между собой условиями сохранения полного числа атомов каждого сорта:

$$\sum_{p=1}^P N(p) n_\alpha(p) = N_\alpha, \quad (1.2)$$

где $N(p)$ — число узлов в p -й подрешетке, N_α — число атомов сорта α . Разделив обе части равенства (1.2) на полное число узлов

решетки N и перенося все члены в левую часть, получим:

$$\sum_{p=1}^P v(p) [n_{\alpha}(p) - c_{\alpha}] = \sum_{p=1}^P v(p) \Delta_{\alpha}(p) = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, z), \quad (1.3)$$

где

$$v(p) = \frac{N(p)}{N}, \quad \sum_{p=1}^P v(p) = 1, \quad c_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{N}.$$

Уравнения (1.3) связывают величины $\Delta_{\alpha}(p)$ для различных подрешеток. Число таких уравнений связи равно числу компонентов сплава z . Если пренебречь наличием вакансий, то это обстоятельство само по себе приводит к существованию еще одной группы уравнений связи между величинами $\Delta_{\alpha}(p)$. В отсутствие вакансий любой узел каждой подрешетки с достоверностью заполняется атомом какого-либо сорта. Последнее означает, что сумма вероятностей заполнения любого узла тождественно равна единице. Применительно к узлу p -й подрешетки это условие имеет вид:

$$\sum_{\alpha=1}^z n_{\alpha}(p) \equiv 1. \quad (1.4)$$

Так как, по определению, сумма атомных долей всех компонентов сплава равна единице,

$$\sum_{\alpha=1}^z c_{\alpha} = 1, \quad (1.5)$$

то, вычитая из (1.4) равенство (1.5), получим:

$$\sum_{\alpha=1}^z \Delta_{\alpha}(p) = 0, \quad \text{где } p = 1, 2, \dots, P. \quad (1.6)$$

Число уравнений связи (1.6) равно числу подрешеток P . Однако не все уравнения (1.6) являются независимыми. В этом легко убедиться, если просуммировать по α уравнение (1.3). В результате суммирования получим:

$$\sum_{p=1}^P v(p) \left(\sum_{\alpha=1}^z \Delta_{\alpha}(p) \right) = 0. \quad (1.7)$$

Из (1.7) следует, что одно из уравнений (1.6) является следствием остальных $P - 1$ уравнений (1.6). Таким образом, число независимых уравнений связи (1.6) равно $P - 1$, число уравнений связи (1.3) равно z , а общее число независимых уравнений связи между величинами $\Delta_{\alpha}(p)$ равно $z + P - 1$. Так как общее число отклонений $\Delta_{\alpha}(p)$ равно Pz , то, исключая из него общее число уравнений связи между величинами $\Delta_{\alpha}(p)$, получим, что максимальное число независимых линейных комбинаций, которые можно

составить из величин $\Delta_\alpha(p)$, равно $Pz - (P + z - 1)$. В отличие от самих величин $\Delta_\alpha(p)$, эти комбинации могут изменяться независимо друг от друга. Именно поэтому их удобно выбирать в качестве параметров, характеризующих степень порядка в растворе. Они носят название параметров дальнего порядка.

Таким образом, число r параметров дальнего порядка в z -компонентном сплаве равно

$$r = Pz - P - z + 1. \quad (1.8)$$

Для случая двухкомпонентного сплава ($z = 2$), который мы, в основном, будем рассматривать в дальнейшем, уравнение (1.8) приобретает вид

$$r = P - 1. \quad (1.9)$$

Определение параметров дальнего порядка, данное выше, не является однозначным. Так, например, иногда бывает удобно выбрать такое определение дальнего порядка, чтобы в полностью упорядоченном состоянии, когда $n_\alpha(p)$ равняется либо нулю, либо единице, все значения параметров дальнего порядка равнялись бы единице. В противоположном случае полностью неупорядоченного раствора все значения параметров дальнего порядка равны нулю. Это следует из того, что параметры дальнего порядка являются линейными комбинациями величин $\Delta_\alpha(p)$, которые в неупорядоченном состоянии, по определению, равны нулю.

В качестве примера рассмотрим случай упорядочения в гранцентрированном кубическом (ГЦК) растворе $\text{Cu}-\text{Au}$, ведущий к образованию упорядоченной фазы CuAuI (рис. 1, а). При упорядочении сплав разбивается на две подрешетки. Первая из них получается трансляцией атома Cu , вторая — атома Au . Из формулы (1.9) следует, что такой сплав должен описываться одним параметром дальнего порядка ($P = 2, z = 2$). При этом $\Delta_{\text{Au}}(1) = n_{\text{Au}}(1) - c_{\text{Au}}$. В качестве параметра дальнего порядка η удобно выбрать отношение

$$\eta = \frac{\Delta_{\text{Au}}(1)}{\Delta_{\text{Au}}^0(1)}, \quad \text{где} \quad \Delta_{\text{Au}}^0(1) = n_{\text{Au}}^0(1) - c_{\text{Au}}^0. \quad (1.10)$$

Величины $\Delta_{\text{Au}}^0(1)$, $n_{\text{Au}}^0(1)$, c_{Au}^0 — это значения $\Delta_{\text{Au}}(1)$, $n_{\text{Au}}(1)$ и c_{Au} соответственно для сплава стехиометрического состава, находящегося в полностью упорядоченном состоянии. При таком определении параметр дальнего порядка сплава стехиометрического состава изменяется от нуля до единицы. Так как число параметров дальнего порядка в этом сплаве равно единице, то все другие его определения будут эквивалентными. Для фазы CuAuI , находящейся в полностью упорядоченном состоянии и имеющей стехиометрический состав, $n_{\text{Au}}^0(1) = 1$, $n_{\text{Au}}^0(2) = 0$, $c_{\text{Au}}^0 = 1/2$. Соответствующее значение $\Delta_{\text{Au}}^0(1) = 1 - 1/2 = 1/2$. Подставляя

это значение в (1.10), получим:

$$\eta = \frac{n_{\text{Au}}(1) - c_{\text{Au}}}{1/2}. \quad (1.11)$$

В качестве второго примера можно рассмотреть упорядочение в объемноцентрированном кубическом (ОЦК) твердом растворе Fe—Al, ведущее к появлению упорядоченной фазы Fe₃Al. Элементарная ячейка фазы Fe₃Al изображена на рис. 1, б. Из рисунка видно, что ОЦК решетка неупорядоченного сплава разбивается на три подрешетки. Из формулы (1.9) следует, что такой сплав

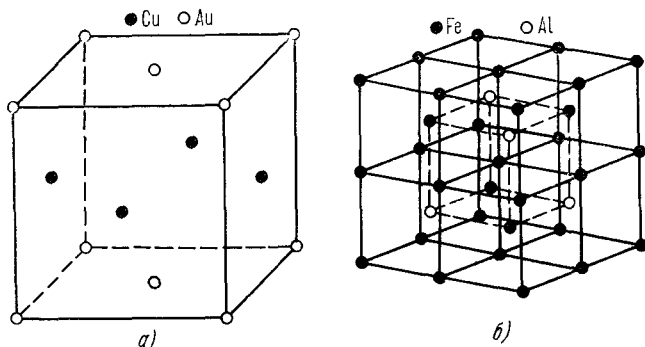


Рис. 1. Элементарные ячейки упорядоченной фазы CuAu I и Fe₃Al.

должен описываться двумя параметрами дальнего порядка. Выберем их таким образом, чтобы в полностью упорядоченном сплаве стехиометрического состава $c_{\text{Al}}^0 = 1/4$ параметры дальнего порядка равнялись бы единице:

$$\eta_1 = \frac{\Delta_{\text{Al}}(1) - \Delta_{\text{Al}}(2)}{\Delta_{\text{Al}}^0(1) - \Delta_{\text{Al}}^0(2)} = \frac{n_{\text{Al}}(1) - n_{\text{Al}}(2)}{n_{\text{Al}}^0(1) - n_{\text{Al}}^0(2)}, \quad (1.12)$$

$$\eta_2 = \frac{\Delta_{\text{Al}}(3)}{\Delta_{\text{Al}}^0(3)} = \frac{n_{\text{Al}}(3) - c_{\text{Al}}}{n_{\text{Al}}^0(3) - c_{\text{Al}}}.$$

Так как в полностью упорядоченном сплаве $n_{\text{Al}}^0(1) = 1$, $n_{\text{Al}}^0(2) = 0$, $n_{\text{Al}}^0(3) = 0$, то, используя эти значения в (1.12), получим определения дальнего порядка:

$$\eta_1 = n_{\text{Al}}(1) - n_{\text{Al}}(2), \quad \eta_2 = - \frac{n_{\text{Al}}(3) - c_{\text{Al}}}{1/4}. \quad (1.13)$$

Явление упорядочения возможно не только в растворах замещения. Оно может происходить и в растворах внедрения, если число позиций внедрения превышает число атомов, которые занимают

эти позиции. Между процессами упорядочения в растворах замещения и внедрения не существует принципиального различия. В этом можно легко убедиться, если обратить внимание на следующее обстоятельство: незаполненные позиции внедрения (вакансии атомов внедрения) и сами атомы внедрения формально могут рассматриваться как раствор замещения между вакансиями и атомами внедрения. Что же касается атомов растворителя, то они не принимают участия в упорядочении и образуют неподвижный атомный остов, в поле которого перераспределяются атомы внедрения.

Существование упорядоченных фаз внедрения отмечалось во многих работах. Это, например, фазы Fe_4N в [4] и Fe_{16}N_2 в [5], Ta_2O , Ta_4O , Ta_{16}O в [6], Nb_4N_3 в [7], V_8C_7 в [8] и т. д. Само фазовое превращение типа порядок — беспорядок в растворах внедрения наблюдалось в дейтеридах некоторых переходных металлов [9—14]: Ta-D , Nb-D , V-D и т. д.

Физической причиной упорядочения является взаимодействие между атомами компонентов, составляющих твердый раствор. При низких температурах, когда характерный потенциал межатомного взаимодействия W существенно больше тепловой энергии κT ($\kappa T/W \ll 1$, где κ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), взаимное расположение атомов компонентов в твердом растворе будет определяться из условия минимума внутренней энергии. В упорядочивающихся сплавах межатомные взаимодействия таковы, что минимум внутренней энергии достигается при периодическом чередовании атомов разного сорта. Это, например, имеет место, если конфигурациям, в которых атомы одного компонента оказываются окруженными атомами другого сорта, отвечают более низкие значения энергии. В противоположном случае, когда энергетически предпочтительными являются конфигурации, в которых каждый атом стремится окружить себя одноименными атомами, система испытывает распад.

При высоких температурах, когда $W/\kappa T \ll 1$, энергией межатомного взаимодействия можно пренебречь по сравнению с тепловой энергией. В этом случае сплав ведет себя как идеальный твердый раствор: атомы компонентов хаотически распределены по узлам кристаллической решетки. Таким образом, вне зависимости от типа взаимодействия в твердом растворе, его высокотемпературное состояние всегда является неупорядоченным. Фазовое превращение — распад или упорядочение — имеет место в промежуточной области температур, когда $\kappa T/W \sim 1$.

§ 2. Рассеяние рентгеновских лучей твердыми растворами

В настоящее время основные методы исследования атомно-кристаллического строения упорядоченных фаз связаны с использованием дифракции рентгеновских лучей, электронов и тепловых нейтронов на кристаллических решетках исследуемых объек-

тов. Ниже мы рассмотрим особенности упругого рассеяния излучений на кристаллах упорядочивающихся фаз на конкретном примере рассеяния рентгеновских лучей. Теория рассеяния рентгеновских лучей кристаллами довольно хорошо разработана и подробно изложена во многих монографиях (см., например, [15—18]). Поэтому мы не будем приводить строгих доказательств некоторых положений общей теории рассеяния, использованных в данном параграфе, изложение которых завело бы нас слишком далеко. Во всех таких случаях мы ограничимся качественными соображениями, поясняющими эти положения.

Рассмотрим ситуацию, когда плоская волна рентгеновского излучения рассеивается системой электронов. Пусть падающая волна рентгеновского излучения описывается волновым вектором $\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}_1$, где λ — длина волны, \mathbf{n}_1 — единичный вектор в направлении падения. Будем полагать, что распределение электронной плотности $n_{el}(\mathbf{r})$ имеет вид стоячей статической плоской волны с волновым вектором \mathbf{K} :

$$n_{el}(\mathbf{r}) = \tilde{n}_{el}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} + \tilde{n}_{el}^*(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (2.1)$$

где $\tilde{n}_{el}(\mathbf{K})$ — амплитуда волны, \mathbf{r} — вектор, характеризующий пространственные координаты.

Импульс, переданный при рассеянии системе электронов, равен разности импульсов падающей и рассеянной рентгеновских волн. Так как импульс плоской волны равен постоянной Планка \hbar , умноженной на волновой вектор, то импульс, переданный распределению электронов, равен $\hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{k}_2$, где \mathbf{k}_2 — волновой вектор рассеянной волны. Разность между волновыми векторами рассеянного и падающего излучения

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$$

носит название дифракционного вектора и играет важную роль в теории рассеяния. В свою очередь, импульс, который может быть передан распределению электронов, имеющему вид стоячей плоской волны с волновым вектором \mathbf{K} , равен либо $\hbar\mathbf{K}$, либо $-\hbar\mathbf{K}$. Таким образом, закон сохранения импульса может быть записан в виде

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_2 - \hbar\mathbf{k}_1 = \pm \hbar\mathbf{K}.$$

Последнее векторное равенство может быть переписано в форме соотношения между волновыми векторами:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = \pm \mathbf{K}. \quad (2.2)$$

Кинематическое условие (2.2) означает, что рассеяние может иметь место, если дифракционный вектор \mathbf{q} равен одному из двух волновых векторов $\pm\mathbf{K}$ статической стоячей волны электронной плотности. Так как нас интересует упругое рассеяние, то длины

волн падающего и рассеянного излучения равны. Это означает, что

$$k_1 = k_2 = 2\pi/\lambda. \quad (2.3)$$

Уравнения (2.2) и (2.3) могут быть изображены графически (рис. 2). Геометрическое условие, изображенное на рис. 2, представляет собой необходимое условие рассеяния рентгеновских лучей, которое само по себе еще не несет информации об интенсивности рассеянного излучения. Интенсивность рассеяния определяется динамикой взаимодействия излучения с рассеивателем.

Она, как известно, пропорциональна величине сечения рассеяния — квадрату модуля амплитуды рассеяния. Так как масштаб распределения электронов, имеющего вид плоской стоячей волны, определяется единственным параметром — амплитудой этой волны $\tilde{n}_{el}(\mathbf{K})$, то амплитуда рассеяния Y , будучи представленной как первый неизчезающий член разложения по константе взаимодействий между рентгеновским излучением и электронами, пропорциональна амплитуде $\tilde{n}_{el}(\mathbf{K})$:

$$Y = a\tilde{n}_{el}(\mathbf{K}),$$

где a — коэффициент пропорциональности. Константа a представляет собой амплитуду рассеяния распределением электронов с $\tilde{n}_{el}(\mathbf{K}) \equiv 1$. Рас-

пределением, фурье-образ которого тождественно равен единице, является $n_{el}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$, где $\delta(\mathbf{r})$ есть дельта-функция Дирака. В свою очередь, дельта-функция описывает состояние, в котором один электрон расположен в точке $\mathbf{r} = 0$. Таким образом, константа a равна амплитуде рассеяния одним электроном. Система единиц, в которой $a = 1$, носит название системы электронных единиц. В этой системе, которой мы в дальнейшем будем пользоваться,

$$Y = \tilde{n}_{el}(\mathbf{K}). \quad (2.4)$$

Сечение рассеяния (интенсивность рассеянного излучения), выраженное в электронных единицах, равно квадрату амплитуды (2.4):

$$I(q)_{q=\mathbf{K}} = |Y|^2 = |\tilde{n}_{el}(\mathbf{K})|^2. \quad (2.5)$$

Все результаты (2.2) — (2.5) справедливы в рамках предположения об однократном рассеянии рентгеновских лучей (борновское приближение). В теории рассеяния рентгеновских лучей это приближение обычно называется кинематическим,

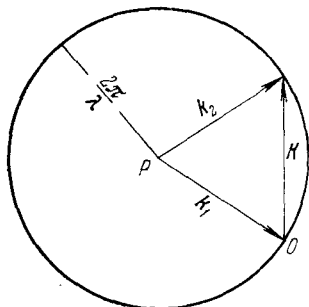


Рис. 2. Геометрия рассеяния рентгеновских лучей на синусоидальном распределении электронной плотности, характеризуемом волновым вектором \mathbf{K} .

Рассмотренный выше пример рассеяния рентгеновских лучей распределением электронов, имеющим вид плоской волны, позволяет установить характер рассеяния на объекте с произвольным распределением электронной плотности. Дело заключается в том, что произвольному распределению электронной плотности отвечает пакет волн, обладающих набором волновых векторов \mathbf{K} . Амплитуды этих волн $\tilde{n}_{el}(\mathbf{K})$ могут быть определены как интегралы Фурье (фурье-компоненты)

$$\tilde{n}_{el}(\mathbf{K}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} n_{el}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} d^3r \quad (2.6)$$

для неперiodического распределения и как коэффициенты ряда Фурье

$$\tilde{n}_{el}(\mathbf{K}) = \int_{\mathcal{V}} n_{el}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} d^3r \quad (2.7)$$

(\mathcal{V} — объем элементарной ячейки периодического распределения) для периодического распределения электронов. Линейная суперпозиция всех волн, имеющих амплитуду (2.6) или (2.7), полностью описывает произвольное распределение электронной плотности $n_{el}(\mathbf{r})$. Рассеяние рентгеновских лучей будет всегда иметь место, если дифракционный вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ равен какому-либо из волновых векторов \mathbf{K} пакета волн электронной плотности, аппроксимирующих произвольное распределение электронной плотности (условие (2.2)). Из выражения (2.5) следует, что интенсивность рассеянного излучения в этом случае будет равна квадрату амплитуды волны, имеющей волновой вектор $\mathbf{K} = \mathbf{q}$:

$$I(\mathbf{q}) = |\tilde{n}_{el}(\mathbf{q})|^2. \quad (2.8)$$

Таким образом, интенсивность рассеянного рентгеновского излучения может рассматриваться как величина, распределенная в \mathbf{K} -пространстве волновых векторов или, как его еще называют, в обратном пространстве. Изменяя направление и величину дифракционного вектора \mathbf{q} (этого можно добиться, изменяя геометрию съемки — направление падающего и рассеянного пучка), можно «проецировать» значительные области обратного пространства и определить распределение в нем интенсивности рассеянного излучения или же, что то же самое, распределение квадрата модуля фурье-компоненты электронной плотности.

Особый интерес представляет случай, когда рассеивающим объектом является идеальный кристалл. Электронная плотность в кристалле описывается периодической функцией координат, период которой определяется основными трансляциями кристалла:

$$n_{el}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_p) = n_{el}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

где \mathbf{a}_p — основные векторы трансляции ($p = 1, 2, 3$). Для того

чтобы установить характер рассеяния на идеальном кристалле, необходимо получить представление электронной плотности идеального кристалла в виде набора статических плоских волн. Для этого в соответствии с рецептом, предложенным выше, надо разложить распределение электронной плотности (2.9) в трехмерный ряд Фурье. В результате получим:

$$n_{el}(\mathbf{r}) = N \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) e^{i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}}, \quad (2.10)$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле. Каждый член суммы (2.10) представляет собой плоскую волну с волновым вектором $2\pi\mathbf{H}$ и амплитудой $NF(\mathbf{H})$. Суммирование в (2.10) производится по всем значениям векторов \mathbf{H} . Коэффициенты разложения в ряд Фурье $F(\mathbf{H})$ определяются выражением (2.7):

$$F(\mathbf{H}) = \int_{\mathbf{v}} n_{el}(\mathbf{r}) e^{-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}} d^3r. \quad (2.11)$$

Они носят название структурных амплитуд. Допустимые значения вектора \mathbf{H} определяются из условия периодичности (2.9): из выражения (2.10) следует, что функция $n_{el}(\mathbf{r})$ является периодической функцией координат, если для любых векторов \mathbf{H} и \mathbf{a}_p выполняется тождество

$$\exp\{i2\pi\mathbf{H}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_p)\} \equiv \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) \quad (\text{при } p = 1, 2, 3). \quad (2.12)$$

Тождество (2.12) имеет место, если, в свою очередь, выполняются условия

$$H_1 a_1 = H_2 a_2 = H_3 a_3, \quad (2.13)$$

где H_1, H_2, H_3 — любые целые числа. Решение системы уравнений (2.13) имеет вид

$$\mathbf{H} = H_1 \mathbf{a}_1^* + H_2 \mathbf{a}_2^* + H_3 \mathbf{a}_3^*, \quad (2.14)$$

где

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{a_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{[\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}{a_2 [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}, \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}{a_3 [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}. \quad (2.15)$$

Из выражения (2.14) следует, что допустимые значения вектора \mathbf{H} описывают пространственную решетку Бравэ с основными векторами трансляции $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$. Эта решетка носит название обратной решетки.

Принимая во внимание предыдущие рассуждения о рассеянии излучения на совокупности плоских волн электронной плотности, можно утверждать, что идеальные кристаллы рассеивают рентгеновское излучение, если дифракционный вектор \mathbf{q} равен одному из векторов $2\pi\mathbf{H}$, где \mathbf{H} , есть вектор обратной решетки.

Это утверждение составляет содержание так называемых условий Лауэ:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{H} \quad (2.16)$$

— необходимых условий дифракции на идеальных кристаллах. При этом из выражения (2.4) следует, что амплитуда рассеяния равна амплитуде статической плоской волны электронной плотности с волновым вектором $2\pi\mathbf{H}$ (см. представление (2.10)), т. е.

$$Y_{\mathbf{H}} = NF(\mathbf{H}). \quad (2.17)$$

Условиям Лауэ можно придать простую геометрическую интерпретацию с помощью построения Эвальда, изображенного на рис. 3. Основным элементом этого построения является сфера распространения, или сфера Эвальда. Сфера Эвальда проходит через нулевой узел обратной решетки O . Ее центр P расположен в начале волнового вектора падающей волны $\mathbf{k}_1/2\pi$, конец которого расположен в нулевом узле обратной решетки. Из геометрического построения на рис. 3 ясно, что условия Лауэ выполняются для всех тех узлов обратной решетки, которые лежат на сфере Эвальда. При этом каждому вектору обратной решетки \mathbf{H} , попадающему на сферу Эвальда, отвечает своя рассеянная волна, характеризуемая вектором $\mathbf{k}_2/2\pi$. Последнее обстоятельство позволяет использовать для обозначения каждого отражения координаты $(H_1 H_2 H_3)$ соответствующего ему вектора обратной решетки.

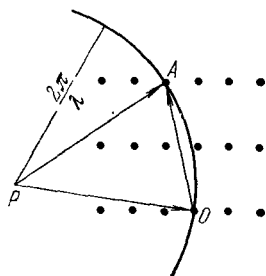


Рис. 3. Построение Эвальда.

$$\vec{PO} = \mathbf{k}_1/2\pi, \quad \vec{PA} = \mathbf{k}_2/2\pi, \\ \frac{|\mathbf{k}_1|}{2\pi} = \frac{|\mathbf{k}_2|}{2\pi} = \frac{1}{\lambda}, \\ \lambda - \text{длина волны.}$$

Если пренебречь термическими флуктуациями состава, связанными с перераспределением атомов компонентов по узлам кристаллической решетки, и тепловыми колебаниями атомов, то неупорядоченный раствор можно рассматривать как идеальный кристалл, рассеивающая способность элементарных ячеек которого одинакова и равна средней рассеивающей способности одной элементарной ячейки. В этом приближении рассеяние неупорядоченным кристаллом будет представлять собой совокупность рефлексов, взаимное расположение которых описывается узлами обратной решетки, отвечающими прямой решетке неупорядоченного раствора. Рефлексы, полученные от неупорядоченного раствора, и отвечающие им узлы обратной решетки называются структурными отражениями и структурными узлами обратной решетки соответственно. Учет флуктуаций состава и колебаний атомов приводит к дополнительному, так называемому диффузному рассеянию, интенсивность которого представляет собой не систему отдельных максимумов, а непрерывный фон, срав-

нительно равномерно распределенный во всем обратном пространстве.

В § 1 уже отмечалось, что упорядочение изменяет трансляционную симметрию кристалла: основные векторы трансляции упорядоченного раствора в целое число раз превышают основные векторы трансляции неупорядоченного раствора. Из определений основных векторов трансляций обратной решетки (2.15) следует, что увеличение основных векторов трансляции прямой решетки в целое число раз должно в соответствующее целое число раз уменьшить основные трансляции обратной решетки. Таким образом, упорядочение приводит к образованию более мелкомасштабной обратной решетки, которая оказывается вписанной в обратную решетку неупорядоченного раствора. При этом все узлы обратной

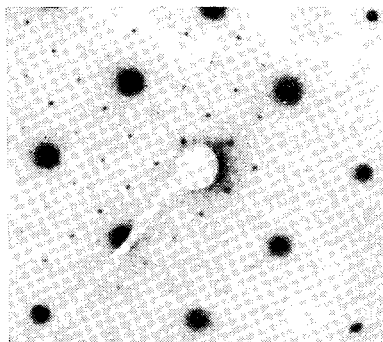


Рис. 4. Дифракция электронов от кубической сверхструктуры внедрения Ta_3N [6] (сечение плоскостью $(001)^*$). Структурные рефлексы образуют ГЦК обратную решетку, отвечающую прямой решетке Ta. Более слабые сверхструктурные рефлексы расположены внутри ГЦК элементарной ячейки и делят все векторы обратной решетки на три равные части.

решетки неупорядоченного кристалла совпадают с частью узлов обратной решетки упорядоченного кристалла, которые называются структурными векторами обратной решетки упорядоченного раствора. Остальные, вновь образовавшиеся узлы обратной решетки, расположены внутри элементарной ячейки обратной решетки неупорядоченного раствора. Эти дополнительные узлы носят название сверхструктурных. Соответствующие им рефлексы (отражения) называются сверхструктурными.

Сделанные выводы о рассеянии упорядоченными твердыми растворами хорошо иллюстрируются, например, фотографией электронной микродифракции, полученной от ОЦК упорядоченного твердого раствора внедрения Ta_3N [6] (рис. 4). Дело заключается в том, что упругое борновское рассеяние электронов во всех отноше-

ниях подобно рассеянию рентгеновских лучей, и все выводы, касающиеся дифракции рентгеновских лучей на упорядоченных кристаллах, в равной мере справедливы и в отношении упругого рассеяния электронов. Единственное различие заключается в том, что де-Бройлевская длина волны электронов, используемых в экспериментах, много меньше параметра кристаллической решетки. Это приводит к менее жестким условиям рассеяния, чем в случае рентгеновских лучей: условия Лауэ (2.16) одновременно выполняются для целой сетки узлов обратной решетки, лежащих в сечении обратной решетки, проходящем через нулевой

узел перпендикулярно к направлению падающего пучка (рис. 5). Последнее справедливо в меру пренебрежения кривизны сферы Эвальда, которое может быть справедливым в силу малости длины волны рассеянных электронов. Таким образом, дифракционная картина, приведенная на рис. 4, представляет собой сечение ГЦК обратной решетки Та плоскостью (001).

Для того чтобы найти количественные соотношения между распределениями атомов в твердом растворе и интенсивностью рассеяния рентгеновских лучей, необходимо, прежде всего, записать общее выражение для электронной плотности. Сделаем обычное предположение о том, что распределение электронов представляет

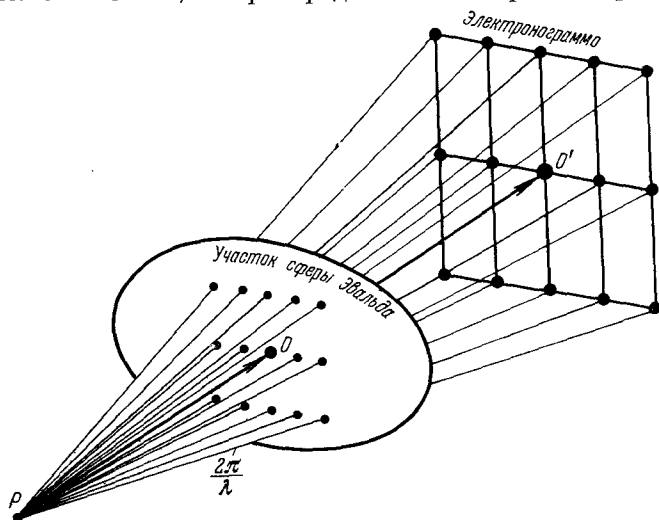


Рис. 5. Формирование отражений при дифракции электронов (случай малой длины волны излучения и, следовательно, малой кривизны сферы Эвальда). P — центр сферы Эвальда, O — нулевой узел обратной решетки, O' — рефлекс на электронограмме, отвечающий нулевому узлу обратной решетки. Рефлексы на электронограмме являются «изображениями» узлов обратной решетки в плоскости, перпендикулярной к падающему пучку.

собой сумму распределений, относящихся к изолированным атомам, из которых составлен кристалл. Такое распределение можно представить в виде

$$n_{el}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^z \sum_n \rho_{el}^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) c_{\alpha}(\mathbf{r}_n), \quad (2.18)$$

где \mathbf{r}_n — координата n -го атома, $c_{\alpha}(\mathbf{r}_n)$ есть случайная величина, равная единице, если в точке \mathbf{r}_n находится атом сорта α , и нулю в противоположном случае, $\rho_{el}^{\alpha}(\mathbf{r})$ — распределение электронной плотности в изолированном атоме сорта α , центр которого находится в точке $\mathbf{r} = 0$; суммирование в (2.18) производится по всем положениям и сортам атомов. Применяя преобразование Фурье

к выражению (2.18), получим амплитуду рассеяний:

$$Y(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \sum_n c_{\alpha}(\mathbf{r}_n) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n}, \quad (2.19)$$

где

$$f_{\alpha} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{el}}^{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r \quad (2.20)$$

есть атомный фактор рассеяния компонента α . В неидеальном кристалле атомы испытывают смещения из узлов идеальной кристаллической решетки. Поэтому координата n -го атома может быть представлена в виде:

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{0n} + \mathbf{u}(\mathbf{r}_{0n}), \quad (2.21)$$

где \mathbf{r}_{0n} — вектор, определяющий положение узла идеальной кристаллической решетки, $\mathbf{u}(\mathbf{r}_{0n})$ — смещение n -го атома из узла решетки \mathbf{r}_{0n} . Подставляя (2.21) в (2.19) и опуская нижние индексы в обозначении вектора \mathbf{r}_{0n} , получим:

$$Y(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (2.22)$$

где

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

— эффективная рассеивающая способность узла \mathbf{r} решетки;

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^z f_{\alpha} c_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

есть эффективная рассеивающая способность узла \mathbf{r} решетки в отсутствие смещений. Суммирование в (2.22) производится по всем узлам решетки \mathbf{r} , в (2.24) — по всем сортам атомов. Обе функции $\varphi(\mathbf{r})$ и $\varphi_0(\mathbf{r})$ — случайные величины, зависящие от конкретных конфигураций, образуемых атомами. Если решетка кристалла есть решетка Бравэ, то выражение (2.22) можно переписать в форме

$$Y(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

где \mathbf{k} — расстояние от точки \mathbf{q} до ближайшего к ней узла $2\pi\mathbf{H}$ ($\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}$). При переходе от (2.22) к (2.25) мы воспользовались свойством

$$e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = e^{-i(2\pi\mathbf{H}+\mathbf{k})\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.26)$$

следующим из определения вектора обратной решетки (2.14), (2.15) и условия, что вектор \mathbf{r} есть вектор трансляции.

Функцию $\varphi(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$\varphi(\mathbf{r}) = \bar{\varphi} + \Delta\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

есть средняя рассеивающая способность узла решетки \mathbf{r} , а $\Delta\varphi(\mathbf{r})$ — ее флуктуирующая часть, N — полное число узлов. Подставляя (2.27) в выражение (2.22), можно переписать последнее в форме

$$Y(\mathbf{q}) = \bar{\varphi} \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{r}} \Delta\varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.29)$$

Первое слагаемое в (2.29) есть амплитуда рассеяния идеальным кристаллом, рассеивающая способность всех узлов которого постоянна и равна $\bar{\varphi}$. Амплитуда рассеяния идеальным кристаллом, как было показано выше, отлична от нуля в узлах обратной решетки при $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$. Наоборот, второе слагаемое, как это следует из (2.27) и (2.28), равно нулю в узлах обратной решетки (при $\mathbf{k} = 0$) и отлично от нуля во всей остальной области обратного пространства. Поэтому выражение (2.8) для полной интенсивности рассеяния можно представить в виде двух слагаемых:

$$I(\mathbf{q}) = I_0(\mathbf{q}) + I_1(\mathbf{q}). \quad (2.30)$$

Первое слагаемое в (2.30) описывает интенсивность структурных отражений и имеет вид

$$I_0(\mathbf{q}) = |\bar{\varphi}|^2 \left| \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right|^2. \quad (2.31)$$

Второе слагаемое описывает распределение интенсивности во всем обратном пространстве и имеет вид

$$I_1(\mathbf{q}) = \left| \sum_{\mathbf{r}} \Delta\varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right|^2 = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \Delta\varphi(\mathbf{r}) \Delta\varphi(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}. \quad (2.32)$$

Производя в (2.32) усреднение по всем атомным конфигурациям, получим:

$$I_1(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} \langle \Delta\varphi(\mathbf{r}) \Delta\varphi(\mathbf{r}') \rangle e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \quad (2.33)$$

где символ $\langle \dots \rangle$ означает процедуру усреднения по всем атомным конфигурациям. Выражение (2.33) можно также представить в более компактной форме:

$$I_1(\mathbf{q}) = \langle |\Delta\tilde{\varphi}(\mathbf{k})|^2 \rangle, \quad (2.34)$$

где

$$\Delta\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Delta\varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.35)$$

есть фурье-компонента флюктуации рассеивающей способности узлов $\Delta\varphi(\mathbf{r})$.

Для случая смещений, малых по сравнению с параметром кристаллической решетки, экспонента в (2.23) может быть разложена в ряд по смещениям $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ вплоть до членов первого порядка малости. При этом получим:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r}) - i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

Подставляя в (2.36) выражение для $\varphi_0(\mathbf{r})$, имеющее вид

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \bar{\varphi}_0 + \Delta\varphi_0(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

где

$$\bar{\varphi}_0 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \varphi_0(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

получим:

$$\varphi(\mathbf{r}) - \bar{\varphi}_0 = \Delta\varphi_0(\mathbf{r}) - i\mathbf{q}\mathbf{u}\bar{\varphi}_0 - i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})\Delta\varphi_0(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Как смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, так и флюктуации рассеивающей способности $\Delta\varphi_0(\mathbf{r})$ в конечном счете определяются флюктуациями одной и той же величины — плотности частиц. Поэтому первое и второе слагаемые в (2.39) имеют первый порядок малости, а третье слагаемое — второй порядок малости по флюктуациям плотности частиц. Последнее обстоятельство позволяет в случае малых флюктуаций плотности частиц пренебречь третьим слагаемым в (2.39) по сравнению с первым и вторым. Тогда выражение (2.39) упрощается и приобретает форму

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = \Delta\varphi_0(\mathbf{r}) - i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})\bar{\varphi}_0. \quad (2.40)$$

Подставляя (2.40) в (2.35), а (2.35) в (2.34), получим общее выражение:

$$I_1(\mathbf{q}) = \langle |\Delta\tilde{\varphi}_0(\mathbf{k}) - i\mathbf{q}\mathbf{v}(\mathbf{k})\bar{\varphi}_0|^2 \rangle, \quad (2.41)$$

где

$$\Delta\tilde{\varphi}_0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Delta\varphi_0(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.42)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{u}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.43)$$

Принимая во внимание определение (2.24), можно переписать выражение (2.41) в другой форме:

$$I_1(\mathbf{q}) = \left\langle \left| -i\bar{f}\mathbf{q}\mathbf{v}(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha} f_{\alpha} \cdot \bar{\epsilon}_{\alpha}(\mathbf{k}) \right|^2 \right\rangle, \quad (2.44)$$

где

$$\bar{\epsilon}_{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Delta c_{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.45)$$

$$\Delta c_{\alpha}(\mathbf{r}) = c_{\alpha}(\mathbf{r}) - c_{\alpha}, \quad (2.46)$$

$$\bar{f} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}. \quad (2.47)$$

Выражение (2.44) еще более упрощается, если принять так называемое суперпозиционное приближение. Согласно суперпозиционному приближению, смещение, создаваемое всеми примесными атомами, равно сумме смещений, создаваемых каждым из них:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=2}^z \sum_{\mathbf{r}'} \mathbf{u}_{0\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_{\alpha}(\mathbf{r}'), \quad (2.48)$$

где $\mathbf{u}_{0\alpha}(\mathbf{r})$ — смещение атома, находящегося в узле \mathbf{r} , вызванное примесным атомом сорта α , находящимся в узле $\mathbf{r} = 0$ ($\alpha = 2, \dots, z$; индекс $\alpha = 1$ относится к атомам растворителя). Так как

$$\sum_{\mathbf{r}} \mathbf{u}_{0\alpha}(\mathbf{r}) \equiv 0 \quad (2.49)$$

(это следует из симметрии решетки Бравэ относительно преобразования инверсии), то выражение (2.48) может быть переписано в форме

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=2}^z \sum_{\mathbf{r}'} \mathbf{u}_{0\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (c_{\alpha}(\mathbf{r}) - c_{\alpha}) = \sum_{\alpha=2}^z \sum_{\mathbf{r}'} \mathbf{u}_{0\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta c_{\alpha}(\mathbf{r}'). \quad (2.50)$$

Подставляя (2.50) в (2.43), получим:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha=2}^z v_{0\alpha}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}(\mathbf{k}), \quad (2.51)$$

где

$$v_{0\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{u}_{0\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.52)$$

Используя выражение (2.51) в (2.44), получим:

$$I_1(\mathbf{q}) = \left\langle \left| -i \sum_{\alpha=2}^z \mathbf{f}(\mathbf{q}v_{0\alpha}(\mathbf{k})) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}(\mathbf{k}) + \sum_{\alpha=1}^z f_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\alpha}(\mathbf{k}) \right|^2 \right\rangle. \quad (2.53)$$

Для твердого раствора замещения всегда справедливо тождество

$$\sum_{\alpha=1}^z c_{\alpha}(\mathbf{r}) \equiv 1, \quad (2.54)$$

означающее, что в любом узле \mathbf{r} непременно находится атом одного из z сортов. Из тождества (2.54) следует, что

$$\sum_{\alpha=1}^z \Delta c_{\alpha}(\mathbf{r}) = \Delta c_1(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha=2}^z \Delta c_{\alpha}(\mathbf{r}) \equiv 0. \quad (2.55)$$

Используя (2.55) в выражении (2.53), перепишем его в более

простой форме:

$$I_1(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \sum_{\alpha=2}^z [-i\bar{f}(\mathbf{q}\mathbf{v}_{0\alpha}(\mathbf{k})) + (f_\alpha - f_1)] \epsilon_\alpha(\mathbf{k}) \right|^2 \right\rangle. \quad (2.56)$$

Формула (2.56) приобретает особенно простой вид для бинарного раствора замещения $A - B$:

$$I_1(\mathbf{q}) = \langle |-i\bar{f}(\mathbf{q}\mathbf{v}_0(\mathbf{k})) + f_B - f_A|^2 |\epsilon_B(\mathbf{k})|^2 \rangle, \quad (2.57)$$

где атомы сорта A — это атомы растворителя, атомы сорта B — атомы примеси. Так как множитель $|-i\bar{f}(\mathbf{q}\mathbf{v}_{0\alpha}) + f_B - f_A|^2$ не является случайной величиной, а потому не подлежит усреднению, то выражение (2.57) может быть представлено в еще более простой форме:

$$I_1(\mathbf{q}) = |-i\bar{f}(\mathbf{q}\mathbf{v}_{0\alpha}(\mathbf{k})) + f_B - f_A|^2 \langle |\epsilon_B(\mathbf{k})|^2 \rangle. \quad (2.58)$$

Формула (2.58), впервые полученная М. А. Кривоглазом [19], чрезвычайно полезна при анализе диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллами неупорядоченных твердых растворов, в которых, наряду с эффектами ближнего порядка, присутствуют эффекты статических искажений (размерные эффекты).

С точностью до флюктуационных эффектов (эффектов ближнего порядка) среднее от произведения $\langle |\tilde{\epsilon}_B(\mathbf{k})|^2 \rangle$ можно представить в виде произведения средних:

$$\langle |\epsilon_B(\mathbf{k})|^2 \rangle \approx \langle \epsilon_B(\mathbf{k}) \rangle^2. \quad (2.59)$$

Равенство (2.59) справедливо с точностью до макроскопически малых величин, имеющих порядок $1/N$. Из (2.46) и (2.45) следует, что

$$\langle \epsilon_B(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{\mathbf{r}} \langle (c_B(\mathbf{r}) - c_B) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rangle. \quad (2.60)$$

Так как $\langle c_B(\mathbf{r}) \rangle = n_B(\mathbf{r})$, где $n_B(\mathbf{r})$ — вероятность найти атом сорта B в узле \mathbf{r} , то, используя (2.59) в (2.58), можно переписать последнее в виде

$$I_1(\mathbf{q}) = |\Phi(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{r}} (n_B(\mathbf{r}) - c_B) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \right|^2, \quad (2.61)$$

где

$$\Phi(\mathbf{q}) = -i\bar{f}\mathbf{q}\mathbf{v}_0(\mathbf{k}) + f_B - f_A \quad (2.62)$$

есть эффективный атомный фактор. В неупорядоченном твердом растворе по определению $n_B(\mathbf{r}) = c_B$, и, следовательно, интенсивность (2.61) тождественно равна нулю.

Таким образом, интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в области обратного пространства, не включающей в себя узлы обратной решетки неупорядоченного сплава, определяется только флюктуациями состава. Напротив, в упорядоченном сплаве, для

которого $n_B(\mathbf{r})$ зависит от координат узлов \mathbf{r} и, следовательно, не равна тождественно c_B , интенсивность $I_1(\mathbf{q})$ отлична от нуля. Как было показано выше, она не равна нулю в точках обратного пространства, отвечающих положениям сверхструктурных отражений. Последнее оказывается возможным только в том случае, если функция $n_B(\mathbf{r})$ представляет собой суперпозицию плоских статических концентрационных волн, волновыми векторами которой служат умноженные на 2π сверхструктурные векторы обратной решетки, расположенные в первой зоне Бриллюэна¹⁾ неупорядоченного раствора:

$$n_B(\mathbf{r}) = c_B + \frac{1}{2} \sum_j [Q(j) e^{-i\mathbf{k}_j \mathbf{r}} + Q^*(j) e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{r}}], \quad (2.63)$$

где \mathbf{k}_j — сверхструктурные волновые векторы, отвечающие положениям сверхструктурных рефлексов, находящихся в первой зоне Бриллюэна; индекс j нумерует сверхструктурные волновые векторы в первой зоне Бриллюэна.

Для того чтобы убедиться в справедливости этого утверждения, подставим (2.63) в (2.61):

$$I_1(\mathbf{q}) = |\Phi(\mathbf{q})|^2 \left| \frac{1}{2} \left[\sum_j Q(j) \sum_{\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{k}_j) \mathbf{r}} + Q^*(j) \sum_{\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_j) \mathbf{r}} \right] \right|^2. \quad (2.64)$$

Суммы по \mathbf{r} в (2.64) обладают следующим свойством:

$$\sum_{\mathbf{r}} e^{-i\boldsymbol{\tau} \mathbf{r}} = N \delta(\boldsymbol{\tau}), \quad (2.65)$$

где $\delta(\boldsymbol{\tau}) = 1$, если $\boldsymbol{\tau} = 0$, и $\delta(\boldsymbol{\tau}) = 0$ при $\boldsymbol{\tau} \neq 0$. Учитывая в (2.64) свойство сумм по \mathbf{r} (2.65), можно убедиться в том, что интенсивность $I_1(\mathbf{q})$ отлична от нуля в положениях всех сверхструктурных узлов обратной решетки $\mathbf{H} + \frac{1}{2\pi} \mathbf{k}_j$ и равна

$$I_1(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_j) = |\Phi(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_j)|^2 |Q(j)|^2 N^2. \quad (2.66)$$

Амплитуда сверхструктурного отражения, следовательно, равна

$$NF(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_j) = N\Phi(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_j) Q(j), \quad (2.67)$$

т. е. пропорциональна амплитуде соответствующей статической концентрационной волны \mathbf{k}_j .

Таким образом, выражение (2.63) описывает распределение атомов в упорядоченном бинарном твердом растворе замещения

¹⁾ Первая зона Бриллюэна представляет собой многогранник минимального объема, образованный плоскостями, проведенными через середины отрезков, соединяющих узлы обратной решетки с нулевым узлом, перпендикулярно к ним. Таким образом, первая зона Бриллюэна по определению является минимальной центросимметричной частью обратного пространства, которая, будучи периодически продолженной, полностью заполняет все обратное пространство.

следовательно, могут быть представлены в виде

$$Q(j) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \Delta_B(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{r}}, \quad (2.71)$$

т. е. в виде линейно независимых комбинаций отклонений $\Delta_B(1)$, $\Delta_B(2)$, ..., $\Delta_B(P)$.

Рассмотрим, в частности, конкретный пример ГЦК раствора Си—Аи, имеющего в упорядоченном состоянии структуру Си Au I. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в первой зоне Бриллюэна неупорядоченного раствора находится только один сверхструктурный вектор обратной решетки $\mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{a}_3^*$; здесь $\mathbf{a}_3^* = \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{a_1[a_2a_3]}$; \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — трансляции ГЦК решетки в направлениях [100], [010] и [001] соответственно (рис. 6). В этих условиях вероятности (2.63) имеют вид

$$n_B(\mathbf{r}) = c_B + Q e^{-i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} = c_B + Q e^{-i2\pi\mathbf{a}_3^* \mathbf{r}}. \quad (2.72)$$

В качестве параметра дальнего порядка часто оказывается удобным выбрать не саму амплитуду Q , а пропорциональную ей величину η :

$$Q_j = \gamma_j \eta, \quad (2.73)$$

где γ_j — коэффициенты, численные значения которых зависят от нормировки параметра дальнего порядка. В большинстве случаев параметры дальнего порядка определяются таким образом, чтобы в полностью упорядоченном состоянии они принимали значения, равные единице. Используя (2.73), перепишем выражение (2.72) в виде

$$n_B = c_B + \gamma \eta e^{-i2\pi\mathbf{a}_3^* \mathbf{r}}. \quad (2.74)$$

Радиус-вектор узлов ГЦК решетки может быть записан через координаты узлов (x, y, z) :

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3,$$

где x, y, z — всевозможные целые и полужелые числа, сумма которых, в свою очередь, является целым числом. Так как $(\mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_3) = 1$, $(\mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_1) = (\mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_2) = 0$, то показатель степени экспоненты в (2.74) равен

$$2\pi\mathbf{a}_3^* \mathbf{r} = 2\pi z. \quad (2.75)$$

Подставляя (2.75) в (2.74), получим:

$$n_B(\mathbf{r}) = n_B(x, y, z) = c_B + \gamma \eta e^{i2\pi z}. \quad (2.76)$$

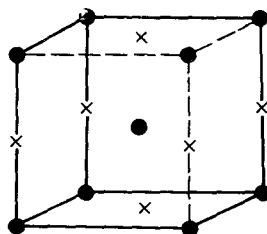


Рис. 6. Обратная решетка сверхструктуры типа СиAu I.

На множестве узлов ГЦК решетки функция $n_B(\mathbf{r})$, как это следует из (2.76), принимает два значения:

$$n_B(x, y, z) = c_B + \gamma\eta = n_B(1), \quad \text{если } z = m, \quad (2.77a)$$

где m — произвольное целое число, и

$$n_B(x, y, z) = c_B - \gamma\eta = n_B(2), \quad \text{если } z = m + \frac{1}{2}. \quad (2.77b)$$

Других значений координата z в ГЦК решетке не принимает. Таким образом, сплав в упорядоченном состоянии разбивается на две подрешетки, расположение узлов которых может быть представлено с помощью системы чередующихся через одну плоскостей (001). Узлы одной из этих плоскостей заполняются атомами сорта B с вероятностью (2.77a), узлы другой — с вероятностью (2.77b). Такому распределению атомов отвечает упорядоченная фаза, элементарная ячейка которой была изображена на рис. 1 (стр. 13).

Если мы хотим определить параметр дальнего порядка таким образом, чтобы в полностью упорядоченном состоянии он был равен единице, то необходимо положить $\eta = 1$ в равенствах (2.77a) и (2.77b), а сами эти равенства приравнять соответственно единице и нулю. В результате получим систему уравнений:

$$c_B + \gamma = 1, \quad c_B - \gamma = 0. \quad (2.78)$$

Первое из этих равенств означает, что узлы первой подрешетки с достоверностью заполнены атомами сорта B , второе — что узлы второй подрешетки не содержат атомов сорта B (они с достоверностью содержат атомы сорта A). Соотношения (2.78) могут быть удовлетворены одновременно, если

$$c_B = c_{st} = \frac{1}{2}, \quad \gamma = \frac{1}{2}. \quad (2.79)$$

Состав $c_B = c_{st} = 1/2$ представляет собой стехиометрический состав (состав фазы в полностью упорядоченном состоянии). Ему отвечает структурная формула AB . Подставляя в (2.77a) полученное в (2.79) значение $\gamma = 1/2$, имеем:

$$c_B + \frac{1}{2}\eta = n_B(1). \quad (2.80)$$

Из (2.80) следует определение параметра дальнего порядка η :

$$\eta = \frac{n_B(1) - c_B}{1/2} = \frac{\Delta_B(1)}{1/2}, \quad (2.81)$$

которое из других соображений было получено выше, см. (1.11).

Возвращаясь к выражению (2.67) для структурной амплитуды сверхструктурного отражения, можно, учитывая все вышесказанное о смысле коэффициентов Фурье $Q(j)$, сделать важный вывод о том, что структурная амплитуда сверхструктурных отра-

жений всегда пропорциональна параметру дальнего порядка. Выражение (2.67) удобно переписать в форме

$$F(\mathbf{k}_j + 2\pi\mathbf{H}) = \Phi(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_j) \gamma \eta. \quad (2.82)$$

В частности, для рассмотренного здесь примера сплава, упорядочивающегося по типу CuAu I (величина $\gamma = 1/2$), амплитуды сверхструктурных отражений выражаются формулой

$$F = \Phi(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_j) \frac{1}{2} \eta. \quad (2.83)$$

Случай рассеяния рентгеновских лучей упорядоченным сплавом типа CuAu I представляет собой не только иллюстрацию того, как два, казалось бы, столь различных определения параметра дальнего порядка оказываются полностью эквивалентными. Рассмотренный пример свидетельствует также о том, что представление вероятности заполнения узлов решетки упорядоченной фазы в виде суперпозиции статических плоских волн во многих отношениях может быть более плодотворным, чем традиционное представление упорядоченного состояния через вероятности заполнения подрешеток. Как будет показано в следующих параграфах и в гл. III, это в первую очередь относится к феноменологической и статистической теориям фазовых переходов типа порядок — беспорядок.

Так, например, в статистической теории упорядочения (гл. III) метод статических концентрационных волн открывает новые возможности для теории. Он позволяет учесть взаимодействие атомов в произвольном числе координационных сфер и связать потенциалы межатомного взаимодействия со строением кристаллической решетки упорядоченных фаз. Представление вероятности распределения с помощью статических концентрационных волн может быть полезным и в отношении интерпретации экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей упорядоченными сплавами и интерпретации картин электронной микродифракции. В самом деле, если обратиться к рассмотренному примеру сплава CuAu I , то можно заметить, что мы не только определили параметр дальнего порядка, но и нашли стехиометрический состав и атомно-кристаллическое строение упорядоченной фазы. При этом мы воспользовались лишь тем, что картина дифракции рентгеновских лучей содержит только один сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{a}_3^*$ в каждой примитивной ячейке Бравэ, образованной сверхструктурными векторами обратной решетки.

§ 3. Устойчивость однородных твердых растворов

В предыдущих параграфах было показано, что при фазовых превращениях порядок — беспорядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки испытывает пространственно-периодическую модуляцию. Эта модуляция может быть

представлена как суперпозиция нескольких плоских концентрационных волн, амплитуды которых есть параметры дальнего порядка, а волновые векторы — сверхструктурные векторы обратной решетки, находящиеся в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной фазы. Таким образом, фазовое превращение типа порядок — беспорядок может рассматриваться как потеря устойчивости однородного твердого раствора относительно образования статических концентрационных волн. Если в точке фазового перехода образуются концентрационные волны, амплитуды которых конечны, то фазовый переход является переходом первого рода. Образование в точке фазового перехода концентрационных волн, имеющих бесконечно малую амплитуду, свидетельствует о том, что фазовый переход является переходом второго рода.

Вопрос об устойчивости однородного твердого раствора представляет интерес не только в связи с изучением упорядочения в сплавах, но и при изучении явления распада, которое будет подробно рассматриваться в следующей главе.

Любая фаза в области ее стабильного существования устойчива относительно произвольных как больших, так и малых флуктуаций ее внутренних параметров¹⁾. В точке же фазового перехода первого рода исходная фаза оказывается в равновесии с новой фазой. Условием этого равновесия является равенство свободных энергий обеих фаз. При этом внутренние параметры фаз отличаются на конечную величину. Переохлаждение или перегрев исходной фазы в этом случае означает потерю устойчивости относительно конечных изменений ее внутренних параметров, ведущих к образованию новой фазы.

Это, однако, не означает, что исходная фаза теряет свою устойчивость относительно бесконечно малых флуктуаций внутренних параметров. Последнее оказывается возможным лишь при достаточно сильном переохлаждении или перегреве, когда переохлажденная (метастабильная) фаза становится абсолютно неустойчивой. При достижении абсолютной неустойчивости происходит качественное изменение всех физических свойств системы. В частности, теряют свой смысл понятия о ее термодинамических функциях. В результате этого в точке абсолютной потери устойчивости все термодинамические функции системы оказываются неаналитическими относительно своих внешних термодинамических параметров — температуры, состава, давления и т. д.

В других случаях, а именно, для случаев фазовых переходов второго рода и переходов в критической точке, внутренние параметры в точке перехода не испытывают скачок и различие между ними в обеих фазах есть бесконечно малая величина. Последнее означает, что при температурах фазового перехода второго рода и при критической температуре как исходная, так и конечная

¹⁾ Под внутренними параметрами мы понимаем распределения концентраций, смещений атомов из положений равновесия, деформаций кристаллической решетки и других свойств, определяющих структуру фазы.

фазы теряют свою устойчивость относительно бесконечно малых флуктуаций внутренних параметров и становятся абсолютно неустойчивыми. Поэтому свободная энергия в точке фазового перехода второго рода и в критической точке также не является аналитической функцией внешних термодинамических параметров (температуры, состава, давления) и имеет особенность.

Так как для фазового перехода второго рода и для перехода в критической точке температура фазового превращения является одновременно и температурой абсолютной потери устойчивости обеих фаз, принимающих участие в превращении, то каждая фаза может существовать лишь по одну сторону от точки фазового превращения. Ситуация здесь коренным образом отличается от той, которая имеет место при фазовых переходах первого рода. В последнем случае фазы могут существовать по обе стороны от температуры фазового перехода в интервале, ограниченном точками абсолютной неустойчивости фаз. Этот интервал определяет максимальный гистерезис при переохлаждении и перегреве.

При изучении твердых растворов наибольший интерес представляет изучение устойчивости однородных твердых растворов относительно образования бесконечно малых концентрационных неоднородностей. Для простоты рассмотрим двухкомпонентный твердый раствор замещения или внедрения. В этом случае распределение атомов определяется вероятностями $n(\mathbf{r})$ заполнения узлов (для растворов внедрения — междуузлий) решетки атомами данного компонента. Полагая, что

$$n(\mathbf{r}) = c + \Delta(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

где c — атомная доля атомов рассматриваемого сорта, $\Delta(\mathbf{r})$ — отклонение вероятности заполнения узлов (междуузлий) решетки от значения c , характеризующего вероятность заполнения узлов (междуузлий) в неупорядоченном твердом растворе. Набор величин $\Delta(\mathbf{r})$ полностью описывает флуктуации состава в сплаве. Появление таких флуктуаций в устойчивом растворе сопровождается увеличением свободной энергии ΔF . Изменение свободной энергии ΔF равно обратимой работе, затрачиваемой внешним полем при образовании флуктуаций состава. Поэтому ΔF является функционалом величин $\Delta(\mathbf{r})$. Разлагая $\Delta F(\{\Delta(\mathbf{r})\})$ в ряд по флуктуациям $\Delta(\mathbf{r})$, получим:

$$\begin{aligned} \Delta F(\{\Delta(\mathbf{r})\}) = & \sum_{\mathbf{r}} A(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}') + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''} C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}'') + \dots, \quad (3.2) \end{aligned}$$

где величины $A(\mathbf{r})$, $B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ есть коэффициенты разложения, радиус-вектор \mathbf{r} пробегает все значения координат узлов. Нулевой член разложения (3.2) отсутствует, так как, по

определению,

$$[\Delta F (\{\Delta(\mathbf{r})\})]_{\Delta(\rho) \equiv 0} = 0. \quad (3.3)$$

Если все узлы кристаллической решетки в неупорядоченном состоянии эквивалентны, а мы будем рассматривать только такие случаи, то

$$A(\mathbf{r}) = A = \text{const}. \quad (3.4)$$

Подставляя (3.4) в (3.2) и учитывая, что из закона сохранения числа атомов следует тождество

$$\sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{r}) \equiv 0 \quad (3.5)$$

(сравните с (1.3)), получим:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}') + \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''} C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}'') + \dots \quad (3.6)$$

При исследовании устойчивости однородного твердого раствора относительно бесконечно малых флуктуаций $\Delta(\mathbf{r})$ можно ограничиться первым неисчезающим членом разложения (3.6) по $\Delta(\mathbf{r})$. При этом ΔF примет вид

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}'). \quad (3.7)$$

Если кристаллическая решетка неупорядоченного твердого раствора есть решетка с базисом, то координату узла решетки можно представить в виде

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p, \quad (3.8)$$

где \mathbf{R} — координата центра элементарной ячейки, \mathbf{h}_p — координата p -го узла базиса решетки, отсчитанная от центра элементарной ячейки, $p = 1, 2, \dots, \nu$; ν — число узлов в элементарной ячейке. Используя представление вектора \mathbf{r} в виде (3.8), перепишем выражение (3.7) в форме

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \Delta(p, \mathbf{R}) \Delta(q, \mathbf{R}'), \quad (3.9)$$

где

$$\Delta(p, \mathbf{R}) = \Delta(\mathbf{r}), \quad \Delta(q, \mathbf{R}') = \Delta(\mathbf{r}'), \quad B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = B(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.10)$$

Коэффициенты $B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в (3.9) оказываются зависящими от разности координат $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, так как они должны быть инвариантными относительно преобразования трансляции

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{T}, \quad \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}' + \mathbf{T},$$

где \mathbf{T} — произвольный вектор трансляции в решетке неупорядоченного кристалла.

Введем совокупность статических плоских волн

$$u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R}) = v_{\sigma}(p, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad (3.11)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, определенный в первой зоне Бриллюэна; $v_{\sigma}(p, \mathbf{k})$ — коэффициенты, определяющие «поляризацию» статической волны¹⁾, σ — номер поляризации волны.

Если функция $u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R})$ удовлетворяет циклическим крайевым условиям, то волновой вектор \mathbf{k} принимает N значений в первой зоне Бриллюэна, отвечающих точкам квазиконтинуума. Пусть функции $u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R})$ являются собственными функциями матрицы $B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ и, следовательно, удовлетворяют уравнению на собственные значения:

$$\sum_{q, \mathbf{R}'} B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\sigma, \mathbf{k}}(q, \mathbf{R}') = b_{\sigma}(\mathbf{k}) u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R}). \quad (3.12)$$

Так как матрица $B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ эрмитова, то функции $u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R})$ образуют полную ортонормированную систему базисных функций:

$$\sum_{\mathbf{R}, p} u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R}) u_{\sigma', \mathbf{k}'}(p, \mathbf{R}) = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (3.13)$$

где $\delta_{\sigma\sigma'}$ и $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ — символы Кронекера.

При этом коэффициенты $v_{\sigma}(p, \mathbf{k})$, определяющие «поляризацию» волны, и собственные значения $b_{\sigma}(\mathbf{k})$ могут быть найдены из уравнения на собственные значения:

$$\sum_q b_{pq}(\mathbf{k}) v_{\sigma}(q, \mathbf{k}) = b_{\sigma}(\mathbf{k}) v_{\sigma}^{\#}(p, \mathbf{k}) \quad (p, q = 1, 2, \dots, \nu), \quad (3.14)$$

где

$$b_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} B_{pq}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (3.15)$$

Функция $b_{pq}(\mathbf{k})$, а, следовательно, и $b_{\sigma}(\mathbf{k})$ обладают периодичностью обратной решетки неупорядоченного кристалла. Последнее следует из определения $b_{pq}(\mathbf{k})$ (3.15). В самом деле, замена $b_{pq}(\mathbf{k})$ на $b_{pq}(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H})$, где \mathbf{H} — вектор обратной решетки неупорядоченного кристалла, сводится к замене экспонент $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})$ в (3.15) на экспоненты

$$\exp[-i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H})\mathbf{R}] = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{R}).$$

В свою очередь, из определения вектора обратной решетки \mathbf{H} (2.13) и (2.14) следует, что $\exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{R}) \equiv 1$.

Принимая во внимание это обстоятельство, получим:

$$\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) = \exp[-i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H})\mathbf{R}],$$

и, следовательно,

$$b_{pq}(\mathbf{k}) = b_{pq}(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}).$$

¹⁾ Коэффициенты $v_{\sigma}(p, \mathbf{k})$ характеризуют вклад одной плоской концентрационной волны (σ, \mathbf{k}) в модуляцию однородного распределения атомов в p -й подрешетке.

Собственные значения $b_{\sigma}(\mathbf{k})$ матрицы $B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ образуют ν ветвей (по числу уравнений в системе (3.14)): $b_1(\mathbf{k}), b_2(\mathbf{k}), \dots, b_{\nu}(\mathbf{k})$. Так, для случая двухатомной решетки, например, гексагональной компактной или решетки алмаза, имеются две ветви собственных значений $B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, а именно $b_1(\mathbf{k})$ и $b_2(\mathbf{k})$. Зависимости типа $b_{\sigma}(\mathbf{k})$ схематически изображены на рис. 7 (стр. 38).

Так как система плоских волн (3.11) образует полный ортонормированный базис, то любая неоднородность $\Delta(p, \mathbf{R})$ может быть разложена по функциям этого базиса:

$$\Delta(p, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \mathbf{k}} [Q_{\sigma}(\mathbf{k}) u_{\sigma, \mathbf{k}}(p, \mathbf{R}) + Q_{\sigma}^*(\mathbf{k}) u_{\sigma, \mathbf{k}}^*(p, \mathbf{R})], \quad (3.16)$$

где $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ — амплитуды плоских волн, определяющих неоднородности $\Delta(p, \mathbf{R})$, суммирование по σ производится по ν ветвям. Использование разложения в ряд по плоским волнам (3.16), по существу, означает переход от узельного представления в описании неоднородностей распределения атомов с помощью набора из νN величин $\Delta(p, \mathbf{R})$ (νN — произведение числа узлов в одной элементарной ячейке ν на число элементарных ячеек N) к \mathbf{k} -представлению с помощью набора из νN амплитуд $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ (νN — произведение ν волн с различной «поляризацией» σ , относящихся к одному волновому вектору \mathbf{k} , на число N волновых векторов в первой зоне Бриллюэна, отвечающих N точкам квазиконтинуума).

Для того чтобы выразить изменение свободной энергии ΔF при образовании неоднородности не через величины $\Delta(p, \mathbf{R})$, а через амплитуды $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$, необходимо подставить (3.16) в (3.9). Воспользовавшись уравнением (3.12) и условием ортогональности плоских волн (3.13), получим:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{k}} b_{\sigma}(\mathbf{k}) |Q_{\sigma}(\mathbf{k})|^2. \quad (3.17)$$

В выражении (3.17) коэффициенты $b_{\sigma}(\mathbf{k})$, являющиеся собственными значениями $B_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, характеризуют свойства однородного твердого раствора, устойчивость которого мы исследуем. Амплитуды $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ определяют масштаб неоднородности в распределении атомов по узлам кристаллической решетки.

Условие устойчивости однородного твердого раствора сводится к требованию того, чтобы в однородном состоянии, в котором все амплитуды $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ равны нулю (см. формулу (3.16)), свободная энергия принимала бы минимальное значение, $\Delta F = 0$. В этом случае любой набор ненулевых амплитуд $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ и, следовательно, любая неоднородность, должны приводить только к увеличению свободной энергии ΔF^1). Математически это условие можно запи-

¹) Величина ΔF — свободная энергия, отсчитанная от значения свободной энергии однородного твердого раствора.

сать в виде неравенства

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \mathbf{k}} b_{\sigma}(\mathbf{k}) |Q_{\sigma}(\mathbf{k})|^2 \geq 0, \quad (3.18)$$

причем знак равенства относится к ситуации, когда все $Q_{\sigma}(\mathbf{k}) \equiv 0$, т. е. когда твердый раствор находится в однородном состоянии.

Легко видеть, что соотношение (3.18) имеет место, если все коэффициенты $b_{\sigma}(\mathbf{k})$ больше нуля:

$$b_{\sigma}(\mathbf{k}) > 0. \quad (3.19)$$

В противном случае, если хотя бы один коэффициент $b_{\sigma}(\mathbf{k}) = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0)$ меньше или равен нулю,

$$b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) \leq 0, \quad (3.20)$$

однородное распределение атомов перестает быть устойчивым. В самом деле, мы всегда можем выбрать неоднородное распределение, для которого $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) \neq 0$, а все остальные амплитуды равны нулю ($Q_{\sigma}(\mathbf{k}) \equiv 0$, если $\sigma \neq \sigma_0$ или $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$). Такому распределению будет отвечать свободная энергия

$$\Delta F = \frac{1}{2} b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) |Q_0(\mathbf{k}_0)|^2. \quad (3.21)$$

Все остальные слагаемые в (3.17) обратятся в нуль вследствие того, что для них $|Q_{\sigma}(\mathbf{k})|^2 = 0$. Так как в соответствии с предположением (3.20) $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) \leq 0$, то из (3.21) следует, что

$$\Delta F = \frac{1}{2} b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) |Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0)|^2 \leq 0, \quad (3.22)$$

т. е. увеличение амплитуды $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0)$ либо приводит к уменьшению свободной энергии и, соответственно, к увеличению стабильности системы (знак неравенства в (3.22)), либо не будет приводить к увеличению свободной энергии (знак равенства в (3.22)).

В обоих этих случаях однородное состояние твердого раствора становится неустойчивым относительно волны с поляризацией $\sigma = \sigma_0$ и волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Обращаясь к представлению $\Delta(p, \mathbf{R})$ в виде (3.16), можно представить концентрационную неоднородность в виде

$$\Delta(p, \mathbf{R}) = Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) v_{\sigma_0}(p, \mathbf{k}_0) e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}} + Q_{\sigma_0}^*(\mathbf{k}_0) v_{\sigma_0}^*(p, \mathbf{k}_0) e^{-i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}}. \quad (3.23)$$

Остальные волны, для которых $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$ и $\sigma \neq \sigma_0$, не дают вклада в $\Delta(p, \mathbf{R})$, так как их амплитуды мы положили равными нулю.

В дальнейшем потерю устойчивости относительно бесконечно малых концентрационных неоднородностей мы будем называть абсолютной потерей устойчивости (в отличие от относительной потери устойчивости, имеющей место по отношению к конечным концентрационным неоднородностям), а однородный твердый раствор,

неустойчивый относительно бесконечно малых концентрационных неоднородностей, будем называть абсолютно неустойчивым.

Таким образом, однородный твердый раствор устойчив относительно образования малых неоднородностей в распределении атомов, если все собственные значения $b_\sigma(\mathbf{k})$ положительны. Собственные значения $b(\mathbf{k})$, как мы уже отмечали, являются функциями состояния однородного твердого раствора и как таковые зависят от его температуры, состава и давления:

$$b_\sigma(\mathbf{k}) = b_\sigma(\mathbf{k}, T, c, p).$$

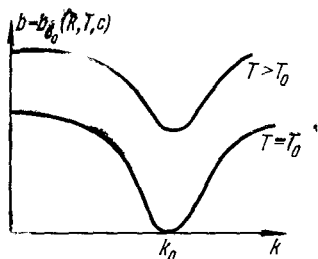


Рис. 7. Функция $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ в области устойчивости однородного состояния твердого раствора ($T > T_0$) и в точке абсолютной потери устойчивости ($T = T_0$).

Изменяя, например, температуру, можно добиться, чтобы устойчивый раствор, для которого $b_\sigma(\mathbf{k}, T, c, p) > 0$, стал бы абсолютно неустойчивым. Это произойдет в тот момент, когда наименьшее по величине собственное значение $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0, T, c, p)$, отвечающее ветви $\sigma = \sigma_0$ и волновому вектору $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, обратится в нуль при понижении температуры:

$$b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T) = 0 \quad (3.24)$$

(см. рис. 7). То обстоятельство, что в нуль обращается не любое, а именно минимальное по \mathbf{k} значение функции $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)$, может быть учтено с помощью необходимого условия минимума функции $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)$:

$$\left(\frac{\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = 0. \quad (3.25)$$

Равенства (3.24) и (3.25) являются уравнениями для определения температуры абсолютной потери устойчивости $T = T_0$. В случае фазового перехода второго рода температура абсолютной потери устойчивости одновременно является температурой фазового перехода. Если же в системе происходит фазовый переход первого рода, то, как отмечалось в начале параграфа, равновесная температура фазового превращения $T = T_c$, идущего при охлаждении, лежит выше температуры абсолютной потери устойчивости T_0 . В температурном интервале

$$T_0 < T < T_c$$

однородный раствор устойчив относительно малых отклонений от однородного распределения атомов. Образование таких малых отклонений всегда приводит к увеличению свободной энергии ΔF . Поэтому для того, чтобы в указанном температурном интервале вывести систему из однородного состояния, необходимо преодолеть некоторый барьер, высота которого ΔF_0 зависит от пути эволюции системы к своему стабильному состоянию равновесия.

Проигрыш в свободной энергии, связанный с преодолением этого барьера, будет затем, разумеется, скомпенсирован тем выигрышем, который будет получен при достижении стабильного равновесного состояния. Атомные конфигурации, отвечающие минимальной высоте барьера $\Delta F_0 = R_0$, обычно называются зародышами критического размера, а величину R_0 — работой образования зародыша. Так как преодоление барьера связано с проигрышем в свободной энергии, то оно может осуществляться только флюктуационным путем. Вероятность флюктуационного преодоления барьера выражается обычной формулой термодинамической теории флюктуаций:

$$W \sim e^{-R_0/kT}, \quad (3.26)$$

где k — постоянная Больцмана.

Приведенное рассуждение свидетельствует о том, что в температурном интервале $T_0 < T < T_c$ однородный твердый раствор находится в метастабильном равновесии: он устойчив относительно малых флюктуаций и теряет свою устойчивость относительно больших флюктуаций — зародышей критического размера.

Фазовое превращение первого рода можно интерпретировать и с несколько иной, геометрической точки зрения.

Произвольное распределение атомов, например, в бинарном твердом растворе замещения, может быть описано N вероятностями заполнения узлов атомами сорта B : $n(r_1), n(r_2), \dots, n(r_N)$, где N — полное число узлов кристаллической решетки сплава, а r_1, r_2, \dots, r_N — координаты этих узлов. Выберем N -мерную декартову систему координат, в которой каждая точка будет характеризоваться N координатами $n(r_1), n(r_2), \dots, n(r_N)$. Тогда каждому распределению атомов можно сопоставить фигуративную точку в выбранном нами N -мерном фазовом пространстве. Так как свободная энергия ΔF представляет собой функционал от пространственного распределения атомов в сплаве,

$$\Delta F = \Delta F(n(r_1), n(r_2), \dots, n(r_N)) = \Delta F(\{n(r)\})$$

(каждому конкретному распределению атомов отвечает свое значение свободной энергии), то она может быть представлена как гиперповерхность в этом фазовом пространстве (рис. 8). То обстоятельство, что любое отклонение от однородного распределения атомов приводит к возрастанию свободной энергии ΔF , означает, что гиперповерхность ΔF имеет минимум в точке фазового пространства, отвечающей однородному распределению. Этот минимум является условным, так как в рассматриваемом температурном интервале $T_0 < T < T_c$ существует абсолютный минимум свободной энергии, отвечающий равновесному атомному распределению стабильной фазы.

Из геометрических соображений ясно, что система может перейти из условного минимума в абсолютный минимум, только преодолев барьер, который образует гиперповерхность свободной

энергии вокруг точки условного минимума. Естественно, что система будет преодолевать барьер в той его точке, которая отвечает минимальной высоте барьера (наименьшему проигрышу в свободной энергии). Топологически эта точка всегда является седловой точкой (точкой перевала). В ней, как и во всякой седловой точке свободной энергии, имеется экстремум. Атомное распределение, отвечающее наиболее низкой точке перевала, является зародышем критического размера (см. рис. 8, б).

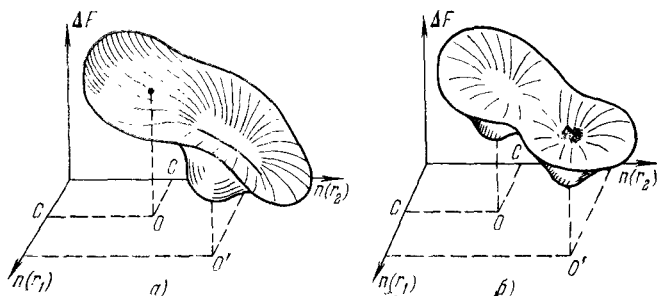


Рис. 8. Схематическое изображение топологии гиперповерхности $\Delta F = \Delta F(\{n(\mathbf{r})\})$ для условного частного случая $N = 3$, т. е. для $\Delta F = \Delta F(n(\mathbf{r}_1), n(\mathbf{r}_2), 3c - n(\mathbf{r}_1) - n(\mathbf{r}_2))$. Условие сохранения числа атомов при эволюции сплава учтено в третьем аргументе функции ΔF . а) Случай $T < T_0$. Однородное состояние сплава (точка O в фазовом пространстве) соответствует седловой точке на гиперповерхности свободной энергии, что соответствует ситуации абсолютной потери устойчивости. Равновесное состояние сплава (точка O') отвечает абсолютному минимуму свободной энергии.

б) Случай $T_0 < T < T_c$. Однородное состояние сплава $n(\mathbf{r}_1) = n(\mathbf{r}_2) = c$ характеризуется точкой O в фазовом пространстве. Оно соответствует условному минимуму свободной энергии (метастабильному состоянию). Точка O' в фазовом пространстве отвечает абсолютному минимуму свободной энергии (полному равновесию).

Если при дальнейшем переохлаждении достигается температура $T = T_0$, то однородный раствор становится абсолютно неустойчивым (неустойчивым относительно малых флуктуаций) и может испытывать эволюцию, при которой свободная энергия системы монотонно уменьшается. Такая эволюция не требует флуктуационного преодоления барьеров — образования зародышей критического размера. Фазовое превращение в этом случае протекает без образования зародышей. Охлаждение однородного твердого раствора ниже температуры абсолютной потери устойчивости приводит к радикальному изменению топологии гиперповерхности, которую образует функционал свободной энергии в функциональном пространстве атомных распределений. Однородное состояние раствора теперь соответствует уже не условному минимуму свободной энергии, а седловой точке (рис. 8, а).

Из рассуждений, приведенных выше, следует, что в температурном интервале, ограниченном температурой фазового пере-

хода T_c и температурой абсолютной потери устойчивости T_0 , фазовое превращение первого рода идет путем флюктуационного образования зародышей критического размера. При температурах ниже температуры абсолютной потери устойчивости $T \leq T_0$ образование новой фазы идет без образования зародышей. Примером этого может служить случай спинодального распада, который будет обсуждаться в следующих параграфах.

В случае фазового перехода второго рода и распада в критической точке фазовое превращение всегда идет без образования зародышей, так как температура абсолютной потери устойчивости T_0 совпадает с равновесной температурой фазового превращения T_c ($T_0 = T_c$). Это обстоятельство, на которое иногда не обращается должного внимания, составляет одну из интересных особенностей, отличающих механизм фазового перехода второго рода и распада в критической точке от механизма фазового перехода первого рода. Из равенства $T_0 = T_c$, имеющего место для фазового перехода второго рода, следует, что выше T_c ($T > T_c$) однородный твердый раствор обладает абсолютной устойчивостью и однородному состоянию отвечает абсолютный минимум свободной энергии. Ниже T_c ($T \leq T_c$), когда однородный твердый раствор теряет свою устойчивость относительно малых флюктуаций атомных распределений, однородному состоянию системы отвечает седловая точка на гиперповерхности в функциональном пространстве атомных распределений, которую образует свободная энергия.

Таким образом, однородный твердый раствор может существовать только по одну сторону от точки фазового перехода второго рода T_c . Последнее исключает возможность термодинамического гистерезиса при переохлаждении однородного твердого раствора¹⁾, который всегда имеет место при фазовых переходах первого рода. Более подробно особенности фазовых переходов второго рода будут рассмотрены в следующем параграфе.

§ 4. Феноменологическая теория фазовых переходов второго рода

Феноменологическая теория фазовых переходов второго рода была впервые предложена в классических работах Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [20—22] и затем развита в работах В. Л. Инденбома [23] и И. Е. Дзялошинского [24, 25]. В теории Ландау методами теории представлений был получен замечательный вывод о том, что фазовые переходы второго рода возможны лишь в тех особых случаях, когда симметрия обеих фаз, участвующих в фазовом превращении, удовлетворяет определенным и притом довольно жестким условиям. Критерии, которым должна удовлетворять симметрия этих фаз, установлены в работах [20, 21].

¹⁾ Этот вывод не относится к кинетическому гистерезису, связанному с заторможенностью диффузионной кинетики, которая может существовать и при фазовых переходах второго рода.

В настоящем параграфе изложены основные результаты феноменологической теории фазовых превращений второго рода в сплавах. Принятый нами характер изложения несколько отличается от изложения в оригинальных работах [21, 22]: мы, по возможности, старались не пользоваться теоретико-групповыми представлениями, которые обычно мало знакомы лицам, интересующимся вопросами теоретического металловедения.

Феноменологическая теория фазовых переходов не позволяет вывести достаточные условия, которым должна удовлетворять система многих частиц для того, чтобы в ней реализовался фазовый переход второго рода. Причина этого заключается в том, что тип фазового превращения определяется всей совокупностью динамических свойств системы многих частиц. Однако, если заранее предположить, что в системе происходит фазовый переход второго рода, то, исходя из этого предположения, можно установить некоторые условия, которым должна удовлетворять система для того, чтобы в ней действительно мог происходить этот фазовый переход. Нарушение необходимых условий приводит к тому, что в системе оказывается невозможным фазовый переход второго рода и, следовательно, происходит фазовый переход первого рода. Если же система удовлетворяет необходимым условиям фазового перехода второго рода, то в ней, в принципе, возможны как фазовый переход второго, так и первого рода.

В предыдущем параграфе отмечалось, что фазовый переход второго рода типа порядок — беспорядок есть результат абсолютной потери устойчивости однородного, т. е. неупорядоченного, твердого раствора относительно образования статической концентрационной волны с поляризацией σ_0 , волновым вектором \mathbf{k}_0 и бесконечно малой амплитудой $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0)$ (см. формулу (3.23)). Поэтому необходимым условием фазового перехода второго рода является обращение в нуль наименьшего по величине собственного значения $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0, T, c)$. Математически это условие выражается с помощью двух равенств (3.24) и (3.25). Так как $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ обладает симметрией неупорядоченной фазы, то функция $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ принимает наименьшее по \mathbf{k} значение не для одного, а одновременно для нескольких векторов $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \dots, \mathbf{k}_{0j}$, которые получаются из одного вектора, например \mathbf{k}_{01} , в результате применения к нему всех преобразований симметрии неупорядоченной фазы.

Это обстоятельство может быть проиллюстрировано на рис. 9. На этом рисунке изображен типичный пример периодического рельефа, образуемого линиями уровня $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c) = \text{const}$ в сечении (001) обратной решетки кубического кристалла (функция $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$, как это следует из определений (3.14) и (3.15), обладает периодичностью обратной решетки неупорядоченного кристалла). Маленькими черными кружками обозначены точки в обратной решетке, в которых функция $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ имеет минимум. Векторы, начало которых расположено в узле обратной ре-

сетки неупорядоченной фазы, а концы — в ближайших к этому узлу точках обратного пространства, отвечающих минимуму функции $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ (в точках, обозначенных маленькими черными кружками на рис. 9), образуют совокупность $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \dots, \mathbf{k}_{0j}, \dots$. На рис. 9 эта совокупность состоит из четырех векторов $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \mathbf{k}_{03}, \mathbf{k}_{04}$.

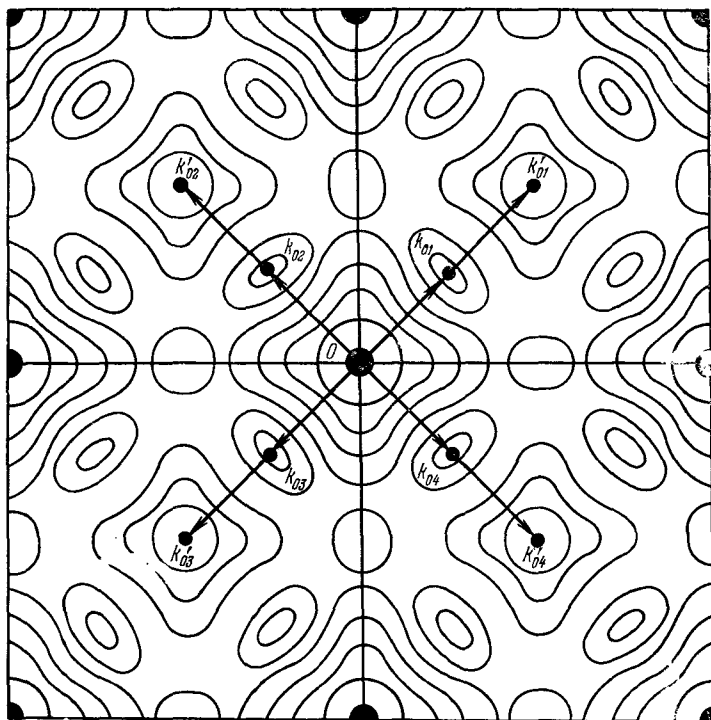


Рис. 9. Пример рельефа функции $b = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ в плоскости (001)*. Линии уровня функции $b = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ в k -пространстве являются решениями уравнения $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c) = \text{const}$.

В общем случае не все векторы из совокупности $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \dots, \mathbf{k}_{0j}, \dots$ являются кристаллографически различными. Некоторые из них отличаются друг от друга на вектор обратной решетки и, следовательно, могут рассматриваться как один вектор. Такая совокупность векторов $\{\mathbf{k}_0\}$, полученная из одного вектора \mathbf{k}_{01} применением к нему всех преобразований поворота и отражения неупорядоченного кристалла, в которой все векторы являются существенно различными (не отличаются друг от друга на вектор обратной решетки неупорядоченной фазы), называется звездой вектора \mathbf{k}_0 , или звездой Вигнера. В частности, совокупность

векторов $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \mathbf{k}_{03}, \mathbf{k}_{04}$, изображенных на рис. 9, представляет собой звезду. На рис. 9 приведен другой пример совокупности четырех векторов $\mathbf{k}'_{01}, \mathbf{k}'_{02}, \mathbf{k}'_{03}, \mathbf{k}'_{04}$ в двухмерной квадратной обратной решетке. Этой совокупности отвечает звезда $\{\mathbf{k}'_{01}\}$, состоящая из одного вектора \mathbf{k}'_{01} : остальные три вектора отличаются от него на вектор обратной решетки и, следовательно, не могут считаться отличными от \mathbf{k}'_{01} .

Таким образом, в точке фазового перехода второго рода в общем случае следует ожидать образование атомного распределения, имеющего вид суперпозиции не двух, как в уравнении (3.23), а большего числа статических концентрационных волн типа (3.14), относящихся к ветви $\sigma = \sigma_0$ и звезде $\{\mathbf{k}_0\}$. Максимальное число этих волн равно числу волновых векторов в звезде $\{\mathbf{k}_0\}$, для которых выполняются уравнения (3.24) и (3.25). При этом из формулы (3.16) следует, что

$$\Delta(p, \mathbf{R}) = n_p(\mathbf{R}) - c = \frac{1}{2} \sum_j \{Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) v_{\sigma_0}(p, \mathbf{k}_{0j}) e^{i\mathbf{k}_{0j}\mathbf{R}} + \text{компл. сопр.}\}, \quad (4.1)$$

где суммирование производится по всем векторам звезды $\{\mathbf{k}_0\}$. Индекс j нумерует все волновые векторы звезды. Сравнивая формулы (4.1) и (2.63), можно видеть, что волновые векторы \mathbf{k}_{0j} являются сверхструктурными векторами обратной решетки упорядоченной фазы, а амплитуды $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ — параметрами дальнего порядка.

Значения амплитуд $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ определяются из условия минимума свободной энергии (3.9). При этом в (3.6) мы не можем ограничиться только квадратичными членами по $\Delta(\mathbf{r})$. Дело заключается в том, что при температурах, лежащих ниже температуры фазового перехода второго рода, когда $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0, T, c) < 0$, квадратичный член разложения свободной энергии (3.17) монотонно и неограниченно уменьшается с увеличением амплитуд $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$. Поэтому в разложении свободной энергии следует учесть члены более высокого порядка по $\Delta(\mathbf{r})$ и, следовательно, по $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0)$, ограничивающие рост амплитуд $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$. Так как вблизи температуры фазового перехода второго рода равновесные значения параметров дальнего порядка — амплитуд $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ — малы, то в разложении свободной энергии (3.9) можно ограничиться только несколькими членами.

Здесь уместно отметить одно весьма существенное обстоятельство. Дело заключается в том, что в самой точке фазового перехода второго рода, где свободная энергия не является аналитической функцией своих термодинамических параметров, сама возможность разложения свободной энергии вызывает серьезные сомнения. Однако, если не рассматривать весьма узкую область температур и составов, находящуюся в непосредственной близости от температуры фазового перехода второго рода, то разложение (3.6) оказывается справедливым.

Подставляя (4.1) в (3.6) и ограничиваясь в ΔF членами четвертого порядка по $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$, получим:

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{1}{2} \sum_{(j_1, j_2)} \tilde{B}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{(j_1, j_2, j_3)} \tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) + \\ & + \frac{1}{4!} \sum_{(j_1, j_2, j_3, j_4)} \tilde{D}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}; \mathbf{k}_{0j_4}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_4}), \end{aligned} \quad (4.2)$$

где $\tilde{B}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2})$, $\tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3})$, $\tilde{D}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}; \mathbf{k}_{0j_4})$ — коэффициенты разложения, индексы j_1, j_2, j_3, j_4 нумеруют векторы звезды $\{\mathbf{k}_0\}$. Суммирование по j_1, j_2, j_3, j_4 производится по всем векторам звезды $\{\mathbf{k}_0\}$. На коэффициенты разложения свободной энергии могут быть наложены довольно сильные ограничения. Эти ограничения связаны с инвариантностью свободной энергии относительно преобразований трансляции:

$$\Delta(p, \mathbf{R}) \rightarrow \Delta(p, \mathbf{R} + \mathbf{T}) \quad (4.3)$$

(\mathbf{T} — произвольная трансляция в решетке неупорядоченного кристалла), т. е. с инвариантностью относительно смещения неоднородного распределения как целого на произвольную трансляцию. Из выражения (4.1) следует, что

$$\Delta(p, \mathbf{R} + \mathbf{T}) = \frac{1}{2} \sum_j \{ (Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) e^{i\mathbf{k}_{0j}\mathbf{T}}) v_{\sigma_0}(p, \mathbf{k}_{0j}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} + \text{компл. сопр.} \}. \quad (4.4)$$

Выражения (4.1) для $\Delta(p, \mathbf{R})$ и (4.4) для $\Delta(p, \mathbf{R} + \mathbf{T})$ отличаются друг от друга только значениями амплитуд: амплитуды для $\Delta(p, \mathbf{R} + \mathbf{T})$ отличаются от амплитуд для $\Delta(p, \mathbf{R})$ на множители $e^{i\mathbf{k}_{0j}\mathbf{T}}$. Таким образом, преобразование трансляции (4.4) для функции $\Delta(p, \mathbf{R})$ эквивалентно преобразованиям

$$Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) \rightarrow Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) e^{i\mathbf{k}_{0j}\mathbf{T}} \quad (4.5)$$

для амплитуд. Совершая замену (4.5) в (4.2), получим:

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{1}{2} \sum_{(j_1, j_2)} \tilde{B}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}) e^{i(\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2})\mathbf{T}} Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{(j_1, j_2, j_3)} \tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) e^{i(\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3})\mathbf{T}} Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) + \\ & + \frac{1}{4!} \sum_{(j_1, j_2, j_3, j_4)} \tilde{D}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}; \mathbf{k}_{0j_4}) e^{i(\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} + \mathbf{k}_{0j_4})\mathbf{T}} \times \\ & \times Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_4}). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Из (4.6) следует, что преобразование трансляции (4.3) приводит к умножению коэффициента при квадратичном члене разложения на $\exp\{i(\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2})T\}$, коэффициента при кубическом члене разложения — на $\exp\{i(\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3})T\}$, коэффициента при члене разложения четвертого порядка — на $\exp\{i(\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} + \mathbf{k}_{0j_4})T\}$ и т. д. Инвариантность свободной энергии ΔF относительно произвольного преобразования трансляции (4.3) требует, чтобы эти экспоненты были бы тождественно равны единице. Последнее, в свою очередь, оказывается возможным, если коэффициенты разложения в (4.2) отличны от нуля только при выполнении закона сохранения «квазимпульса»:

$$B_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}) \neq 0, \text{ если} \quad \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} = 0; \quad (4.7a)$$

$$C_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) \neq 0, \text{ если} \quad \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} = 0; \quad (4.7b)$$

$$D_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}; \mathbf{k}_{0j_4}) \neq 0, \text{ если} \quad \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} + \mathbf{k}_{0j_4} = 0, \quad (4.7в)$$

и т. д. Равенства нулю сумм (4.7a—в) справедливы с точностью до значений вектора обратной решетки: здесь и всюду в дальнейшем мы будем иметь в виду, что равенство типа

$$\mathbf{k} = 0 \quad (4.8)$$

фактически означает, что волновой вектор \mathbf{k} равен либо нулю, либо умноженному на 2π вектору обратной решетки неупорядоченного кристалла. Таким образом, все коэффициенты разложения свободной энергии должны удовлетворять условиям (4.7a—в). Перепишем (4.2) в форме

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{(j_1, j_2) \\ \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} = 0}} B_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{(j_1, j_2, j_3) \\ \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} = 0}} C_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) + \\ & + \frac{1}{4!} \sum_{\substack{(j_1, j_2, j_3, j_4) \\ \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} + \mathbf{k}_{0j_4} = 0}} D_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}; \mathbf{k}_{0j_4}) \times \\ & \times Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_4}), \quad (4.9) \end{aligned}$$

в которой отражены условия сохранения (4.7a—в). Квадратичный член разложения (4.9) был ранее представлен в более компактной форме (3.17). Принимая во внимание то обстоятельство, что мы полагаем отличными от нуля только амплитуды $Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ статических волн, принадлежащие к ветви $\sigma = \sigma_0$ и звезде $\{\mathbf{k}_0\}$,

и учитывая равенства, следующие из определения звезды $\{\mathbf{k}_0\}$, данного в начале этого параграфа:

$$b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{01}) = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{02}) = \dots = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) = \dots = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0),$$

перепишем выражение (3.17) в форме

$$\sum_j b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) |Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})|^2 = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) \sum_j |Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})|^2. \quad (4.10)$$

Амплитуды всех концентрационных волн удобно представить в виде (2.73):

$$Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) = \eta \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}), \quad (4.11)$$

где величина η может рассматриваться как параметр дальнего порядка. Подставляя (4.11) в (4.10), получим:

$$\sum_j b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j}) |Q_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})|^2 = b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0) \eta^2 \sum_j |\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})|^2. \quad (4.12)$$

Как отмечалось в § 2, коэффициенты $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ можно определять различным образом. Однако в дальнейшем удобно определить их таким образом, чтобы для них выполнялось следующее соотношение нормировки:

$$\sum_j |\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})|^2 = 1. \quad (4.13)$$

Подставляя (4.13) в (4.12), получим, что квадратичный член разложения (4.9) имеет вид

$$b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0, T) \eta^2. \quad (4.14)$$

Подставляя (4.11) в (4.9) и используя в (4.9) выражение для квадратичного члена (4.14), получим:

$$\Delta F = \frac{1}{2} b_{\sigma_0}(\mathbf{k}_0, T, c) \eta^2 + \frac{1}{3!} C(T, c) \eta^3 + \frac{1}{4!} D(T, c) \eta^4, \quad (4.15)$$

где

$$C(T, c) = \sum_{\substack{(j_1, j_2, j_3) \\ \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} = 0}} \bar{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}), \quad (4.16a)$$

$$D(T, c) = \sum_{\substack{(j_1, j_2, j_3, j_4) \\ \mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} + \mathbf{k}_{0j_4} = 0}} \bar{D}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}; \mathbf{k}_{0j_4}) \times \\ \times \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_4}) \quad (4.16b)$$

есть коэффициенты разложения свободной энергии по η . Эти коэффициенты зависят от термодинамических параметров — температуры, состава, давления. В самой точке фазового перехода второго рода ($T = T_c$) равновесным является состояние с равными нулю параметрами дальнего порядка. Поэтому коэффициенты

разложения свободной энергии ΔF по параметру η должны быть таковы, чтобы в точке фазового перехода второго рода минимальное значение свободной энергии (4.15) достигалось бы при $\eta = 0$. При $T = T_c$ имеем $b_{c_0}(\mathbf{k}_0, T, c) = 0$ и, следовательно,

$$\Delta F = \frac{1}{3!} C(T_c, c) \eta^3 + \frac{1}{4!} D(T_c, c) \eta^4. \quad (4.17)$$

Выбирая достаточно малые значения параметра дальнего порядка η , можно в выражении (4.17) не рассматривать член $\frac{1}{4!} D\eta^4$, а ограничиться анализом только кубического члена разложения.

Величина ΔF принимает в точке фазового перехода $T = T_c$ минимальное значение, равное нулю, при $\eta = 0$, если $C(T, c) \equiv 0$; в противоположном случае, когда $C \neq 0$, можно всегда выбрать такое малое отрицательное (если $C > 0$) или положительное (если $C < 0$) значение η , при котором ΔF принимает более низкое, чем при $\eta = 0$, отрицательное значение. Равенство нулю коэффициента $C(T, c)$ должно быть тождественным, т. е. таким, при котором условие

$$C(T, c) = 0 \quad (4.18)$$

не представляет собой функциональную связь между температурой T и составом c и выполняется при любых значениях этих параметров. В самом деле, в противоположном случае, когда равенство (4.18) является уравнением и определяет функциональную зависимость между T и c , температура фазового перехода второго рода T_c будет определяться из системы двух уравнений (3.24) и (4.18) с двумя неизвестными T и c . Решение этой системы отвечает изолированной точке на T - c -диаграмме равновесия, в то время как для нас представляет интерес обычная ситуация, когда температура фазового перехода второго рода образует линию на T - c -диаграмме. Поэтому впредь нас будет интересовать случай, когда равенство (4.18) является тождеством и выполняется не за счет выбора температуры и состава, а за счет симметрии кристаллических решеток фаз, участвующих в фазовом превращении. Что же касается коэффициента $D(T, c)$, то при $C \equiv 0$ величина ΔF принимает минимальное значение при $\eta = 0$, если $D > 0$. Поэтому $D > 0$.

Таким образом, можно сформулировать необходимое условие существования фазового перехода второго рода, установленное в [20]: фазовый переход второго рода может иметь место только тогда, когда коэффициент при кубическом члене разложения свободной энергии по параметру дальнего порядка тождественно равен нулю за счет симметрии системы.

Проанализируем условия, которым должна удовлетворять симметрия системы, чтобы коэффициент C был бы тождественно равен нулю. Коэффициент C , определяемый выражением (4.16а), может быть тождественно равен нулю вследствие двух причин:

1) за счет специального выбора коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ при $\tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) \neq 0$ и 2) за счет тождественного обращения в нуль самих коэффициентов $\tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3})$.

Рассмотрим сначала первую из этих двух возможностей. Из предыдущего следует, что $\tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) \neq 0$, если выполняется условие сохранения

$$\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} = 0.$$

В соответствии с (4.16а) коэффициент $C(T, c)$ определяется суммой слагаемых вида

$$\tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_2}) \gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_3}). \quad (4.19)$$

Если некоторые из коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ равны нулю, то в принципе возможна ситуация, когда все слагаемые вида (4.19), а, следовательно, и коэффициент $C(T, c)$ равны нулю. Тогда, как это следует из приведенного выше анализа выражения для свободной энергии (4.17), состояние упорядоченной фазы в точке фазового перехода второго рода (при $\eta = 0$) может быть устойчивым, если мы рассматриваем влияние на свободную энергию только изменений параметра η , сохраняя неизменной структуру упорядоченной фазы (сохраняя постоянными значения коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ и, следовательно, значение коэффициента $C(T, c) \equiv 0$).

Этого, однако, еще недостаточно для утверждения об абсолютной устойчивости состояния с $\eta = 0$. Кроме вариации параметра η существуют и другие способы вариации структуры, а именно вариации коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$. Заметим, что эти вариации не изменяют квадратичный член разложения свободной энергии, так как он, в соответствии со своим определением (4.14) и (4.15), не зависит от коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$. Поэтому квадратичный член остается равным нулю в точке фазового перехода второго рода.

Итак, если наряду с малыми вариациями η произвести малые вариации коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$, то в разложении свободной энергии по η появится кубический член. Последнее связано с тем обстоятельством, что слагаемые (4.19) в сумме (4.16а), которые обращались в нуль за счет обращения в нуль некоторых сомножителей $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ в (4.19), при малых изменениях коэффициентов $\gamma_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j})$ перестают быть равными нулю. Следовательно, $C \neq 0$. Существование отличного от нуля коэффициента C при кубическом члене разложения свободной энергии, как было показано выше, приводит к неустойчивости состояния с $\eta = 0$ в предполагаемой точке фазового перехода второго рода и, следовательно, к невозможности реализации фазового перехода второго рода.

Таким образом, в ситуации, когда коэффициенты $\tilde{C}_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3}) \neq 0$, т. е. когда из векторов звезды $\{\mathbf{k}_0\}$ можно составить равенство

$$\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} = 0, \quad (4.20)$$

фазовый переход второго рода оказывается принципиально невозможным.

Другой причиной обращения в нуль коэффициента C может служить тождественное равенство нулю всех коэффициентов $C_{\sigma_0}(\mathbf{k}_{0j_1}; \mathbf{k}_{0j_2}; \mathbf{k}_{0j_3})$ в (4.16а). Последнее, в силу определения (4.7б), имеет место лишь в том случае, если из векторов звезды невозможно составить равенство $\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} = 0$, т. е. если

$$\mathbf{k}_{0j_1} + \mathbf{k}_{0j_2} + \mathbf{k}_{0j_3} \neq 0 \quad (4.21)$$

при любых значениях j_1, j_2 и j_3 .

Таким образом, мы можем сформулировать следующее необходимое условие реализации фазового перехода второго рода:

фазовый переход второго рода возможен лишь в том случае, если из векторов звезды, связанных с фазовым превращением, нельзя выбрать три (не обязательно различных) вектора, сумма которых была бы равна либо нулю, либо вектору обратной решетки неупорядоченной фазы.

Этот критерий относится как к фазовым переходам, связанным с ненулевой звездой $\{\mathbf{k}_0\}$, т. е. идущим с изменением трансляционной симметрии, так и к фазовым переходам, связанным с нулевой звездой, т. е. идущим без изменения трансляционной симметрии раствора. Последний случай, однако, требует специального рассмотрения. Ниже мы рассмотрим более подробно случаи фазовых превращений в сплавах, связанных с ненулевой звездой $\{\mathbf{k}_0\}$ и, следовательно, идущих с изменением трансляционной симметрии.

Сформулированный выше критерий фазовых переходов второго рода носит довольно общий характер. Он применим не только для рассматриваемых здесь случаев упорядочения в сплавах, но и для некоторых других типов превращений, в которых пространственная группа одной фазы является подгруппой симметрии другой фазы (все элементы симметрии низкосимметричной фазы являются элементами симметрии высокосимметричной фазы, но не наоборот). К их числу принадлежат фазовые переходы жидкость — кристалл, переходы в некоторых сегнетоэлектриках и в ферромагнетиках (между магнитоупорядоченными фазами).

Из критерия фазового перехода второго рода, в частности, следует весьма важный вывод, полученный Л. Д. Ландау [26]: переход жидкость — кристалл всегда является фазовым переходом первого рода. В этом случае неупорядоченное состояние представляет собой жидкость. Совокупность всех преобразований поворота, входящих в пространственную группу жидкости, образует точечную группу вращения. Поэтому любая звезда $\{\mathbf{k}_0\}$ есть совокупность бесконечного числа волновых векторов, начало которых расположено в точке $\mathbf{k} = 0$ в центре сферы радиуса $|\mathbf{k}_0|$, а концы — на поверхности этой сферы (рис. 10). Легко видеть, что среди этих векторов можно всегда найти три вектора, сумма ко-

торых равна нулю. Такая тройка, в частности, изображена на рис. 10. Она образует замкнутый равносторонний треугольник, все стороны которого равны $|k_0|$. Таким образом, необходимое условие реализации фазового перехода второго рода не выполняется и фазовое превращение жидкость — кристалл обязательно является фазовым переходом первого рода.

Следует заметить, что приведенная выше формулировка критерия фазового перехода второго рода несколько отличается по форме от соответствующей формулировки в оригинальных работах Ландау и Лифшица [20—22], хотя по содержанию, разумеется, эквивалентна ей. Условие, установленное в [20], сводится к требованию, чтобы из коэффициентов $\gamma_{\alpha_0}(k_{0j})$ было бы невозможно составить инвариант третьего порядка. В терминах теории представления это означает, что симметричный куб представления пространственной группы неупорядоченного кристалла, связанный с фазовым переходом, не содержит единичного представления. Для случая, когда фазовый переход второго рода связан со звездой ненулевых волновых векторов, оба критерия — теоретико-групповой критерий Ландау и необходимое условие, приведенное выше, — являются эквивалентными. Однако для практического использования последнее является, по-видимому, более удобным.

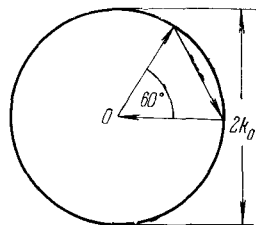


Рис. 10. Иллюстрация условия сохранения «квазиимпульса» (4.20) для трех векторов звезды, отвечающей жидкому состоянию.

Таким образом, можно видеть, что для анализа возможностей реализации фазового перехода второго рода при упорядочении необходимо знать звезду волновых векторов $\{k_0\}$, с которой связано фазовое превращение. В реальных случаях эта звезда может быть определена с помощью рентгеноструктурного, нейтроноструктурного и электронномикроскопического анализа (методом микродифракции). Для того чтобы определить ее этими методами, необходимо иметь в виду следующее обстоятельство, отмеченное в начале настоящего параграфа: сверхструктурные векторы обратной решетки упорядоченной фазы, отсчитанные от ближайшего к ним структурного узла обратной решетки, представляют собой векторы звезды, связанные с фазовым переходом. Если же мы хотим определить звезду $\{k_0\}$ из термодинамических соотношений, то для этого необходимо использовать условие (3.25) минимума коэффициента квадратичного члена разложения свободной энергии $b_{\sigma_0}(k, T, c)$ по вектору k . При этом следует помнить, что существуют два принципиально различных типа минимумов функции $b_{\sigma_0}(k, T, c)$ [24, 27]. Первый из них имеет место в высокосимметричных точках обратного пространства неупорядоченной фазы, в которых необходимое условие минимума

функции $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$

$$\frac{\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)}{\partial \mathbf{k}} = 0 \quad (4.22)$$

реализуется за счет симметрии кристаллической решетки неупорядоченной фазы вне зависимости от характера взаимодействия атомов в системе. Второй тип минимумов (мы будем называть их случайными) может реализоваться в произвольных точках обратной решетки и связан с характером взаимодействия в системе.

Как было показано в работе [27], различие в свойствах симметрии двух типов минимумов функции $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ приводит к глубоким различиям в характере сверхструктур, образующихся при фазовых переходах второго рода. Дело заключается в том, что в произвольных точках обратного пространства, отвечающих минимумам второго типа, уравнение (3.25), определяющее вектор \mathbf{k}_{0j} звезды $\{\mathbf{k}_0\}$, приводит в точке фазового перехода второго рода к зависимости \mathbf{k}_{0j} от температуры и состава:

$$\mathbf{k}_{0j} = \mathbf{k}_{0j}(T, c).$$

При этом сверхструктурные векторы обратной решетки упорядоченной фазы \mathbf{k}_{0j} будут непрерывным образом изменяться при перемещении фигуративной точки системы по линии фазовых переходов второго рода на равновесной T - c -диаграмме. Соответствующие упорядоченные фазы обычно называются модулированными структурами.

Если рассматривать упорядоченную фазу при температурах ниже температуры фазового перехода второго рода, то непрерывное изменение сверхструктурного вектора обратной решетки с температурой и составом оказывается, строго говоря, невозможным. Дело заключается в том, что в этих условиях свободная энергия сплава становится неаналитической функцией волнового вектора \mathbf{k}_0 . Она имеет разрывы во всех точках обратного пространства, представляющих собой рациональные доли структурных векторов обратной решетки. Последнее связано с тем обстоятельством, что бесконечно малые изменения волнового вектора \mathbf{k}_0 при фиксированных значениях параметров дальнего порядка, отличных от нуля, приводят к конечным (и большим) изменениям вероятности $n(\mathbf{r})$ распределения атомов по узлам кристаллической решетки. Неаналитичность свободной энергии служит причиной того, что при изменении температуры и состава изменения волнового вектора \mathbf{k}_0 происходят не непрерывным, а дискретным образом. При этом волновой вектор \mathbf{k}_0 будет принимать значения, отвечающие различным рациональным долям структурных векторов обратной решетки. Соответствующая перестройка кристаллической решетки осуществляется в результате последовательного ряда фазовых переходов первого рода.

Модулированные структуры в сплавах представляют собой сравнительно редкое явление. В этом они отличаются от геликоидальных структур в магнитоупорядоченных кристаллах — аналога модулированных структур в сплавах¹⁾. Правда, рентгеновские и электронномикроскопические исследования, проведенные

¹⁾ Теория геликоидальных структур дана в [23—25].

в последние годы, привели к значительному расширению списка известных модулированных структур.

Ситуация коренным образом изменяется, если минимум функции $b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T, c)$ по \mathbf{k} имеет место в изолированных точках высокой симметрии. В этих точках уравнение (4.22) обращается в тождество вне зависимости от характера межатомного взаимодействия, температуры и состава. Положение изолированных точек высокой симметрии определяется только геометрией обратной решетки. Поэтому векторы звезды, отвечающие этим точкам, не зависят от температуры и концентрации, а перемещение фигуративной точки системы по кривой фазовых переходов второго рода на T — c -диаграмме не будет сопровождаться изменением векторов звезды $\{\mathbf{k}_0\}$ — сверхструктурных векторов обратной решетки. Таким образом, структура упорядоченной фазы оказывается неизменной в широком интервале изменения внешних термодинамических параметров. Такие фазы представляют собой обычные сверхструктуры, исследуемые в большинстве теоретических и экспериментальных работ.

Для того чтобы провести такое деление по типам упорядоченных фаз, необходимо найти достаточно простой и удобный критерий, с помощью которого можно было бы найти точки высокой симметрии в обратном пространстве неупорядоченного твердого раствора. Для этого необходимо определить, какими свойствами обладают изолированные точки высокой симметрии, для которых градиент $\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)/\partial \mathbf{k}$ тождественно равен нулю. С этой целью применим к вектору $\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)/\partial \mathbf{k}$ преобразования симметрии \hat{g}_i группы вектора \mathbf{k} (точечной группы — подгруппы кристаллического класса неупорядоченного кристалла, элементы которой не изменяют направления вектора \mathbf{k} или изменяют его несущественным образом — на вектор обратной решетки неупорядоченного кристалла).

Так как преобразования \hat{g}_i , будучи элементами кристаллического класса неупорядоченного кристалла, оставляют его решетку инвариантной, а также, по определению, оставляют инвариантным вектор \mathbf{k} , то вектор $\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)/\partial \mathbf{k}$ при приложении к нему преобразований \hat{g}_i должен также оставаться инвариантным. С другой стороны, вектор $\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)/\partial \mathbf{k}$ при приложении к нему унитарных преобразований поворота и отражений \hat{g}_i должен преобразовываться (изменять свое направление), как и всякий другой вектор. В ситуации, когда группа вектора \mathbf{k} такова, что она обязательно содержит элементы симметрии, которые изменяют направление вектора $\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)/\partial \mathbf{k}$ (вне зависимости от его первоначального направления), оба отмеченных обстоятельства — условие инвариантности вектора $\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)/\partial \mathbf{k}$ и обязательное изменение его направления — не являются противоречивыми только в одном случае, если

$$\frac{\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)}{\partial \mathbf{k}} \equiv 0.$$

Свойство изменять направление вектора вне зависимости от его первоначального направления присуще преобразованиям симметрии точечной группы, пересекающимся в одной точке. В частности, такими являются точечные группы, содержащие инверсию: преобразование инверсии всегда изменяет направление вектора на противоположное.

Таким образом, мы приходим к важному выводу: вектор $\frac{\partial b_{\sigma_0}(\mathbf{k}, T)}{\partial \mathbf{k}}$ тождественно равен нулю за счет симметрии кристалла в «особых» точках обратного пространства, обладающих высокой симметрией. Положение этих точек определяется из следующего условия: точечная группа, отвечающая «особой» точке обратного пространства неупорядоченного кристалла (группа соответствующего вектора \mathbf{k}), должна содержать элементы симметрии, пересекающиеся в одной точке.

Последнее условие составляет содержание так называемого критерия Е. М. Лифшица. Этот критерий был впервые получен в [21, 22] как необходимое условие, которому должны удовлетворять векторы звезды, связанные с фазовым переходом второго рода, для того, чтобы сверхструктура, образующаяся в результате этого перехода, была устойчива в однородном состоянии.

Проведенные выше рассуждения показывают, что упорядоченные фазы, связанные со звездой $\{\mathbf{k}_0\}$, волновые векторы которой удовлетворяют критерию Лифшица, сохраняют неизменными сверхструктурные векторы \mathbf{k}_0 и, следовательно, свою кристаллическую структуру при перемещении фигуративной точки системы вдоль кривой фазовых переходов второго рода на T - c -диаграмме равновесия.

Рассмотрим несколько примеров применения критерия фазовых переходов второго рода для фаз, не изменяющих свою симметрию в широком интервале изменения внешних термодинамических параметров T и c . В таких случаях векторы звезды $\{\mathbf{k}_0\}$, связанные с фазовым превращением, должны удовлетворять критерию Лифшица. Ниже будет рассмотрено несколько примеров, которые были впервые приведены Лифшицем в его работе [22]. Они охватывают наиболее распространенные случаи фазовых превращений в сплавах.

1) *Твердые растворы с ГЦК решеткой.* В ГЦК твердом растворе существуют три звезды, удовлетворяющие критерию Лифшица:

$$а) \quad (100), (010), (001) - D_{4h};$$

$$б) \quad \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right) - D_{3d}; \quad (4.23)$$

$$в) \quad \left(\frac{1}{2} 01\right), \left(1 \frac{1}{2} 0\right), \left(01 \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} 0\bar{1}\right), \left(\bar{1} \frac{\bar{1}}{2} 0\right), \left(0\bar{1} \frac{\bar{1}}{2}\right) - D_{2d}.$$

Координаты векторов звезд в (4.23) даны в обычной системе координат, ортами которой являются векторы (100), (010), (001) обратной решетки ГЦК кристалла. Они представляют собой половины трансляций ОЦК обратной решетки в направлениях [100], [010], [001] соответственно. Фазовое превращение второго рода не может быть связано со звездой (а), так как звезда (а) содержит три вектора, сумма которых равна структурному вектору (111) ГЦК решетки:

$$(100) + (010) + (001) = (111).$$

Как известно, сверхструктурные векторы обратной решетки фаз типа Cu_3Au и CuAuI , отсчитанные от ближайших к ним структурных узлов обратной решетки, равны (100), (010) и (001) соответственно, т. е. представляют собой векторы звезды (а). Так как образование этих сверхструктур связано со звездой (а), то оно всегда происходит как фазовый переход первого рода. Последний результат находится в согласии с рентгеноструктурными измерениями параметров дальнего порядка сплавов Cu_3Au [28] и CuAuI [29]. В работах [28, 29] было показано, что в точке Курнакова параметры дальнего порядка сверхструктур испытывают скачок.

Что же касается звезд (б) и (в), то ни одна из них не содержит трех векторов, сумма которых была бы равна структурному вектору обратной решетки. Таким образом, те упорядоченные фазы, сверхструктурные векторы обратной решетки которых, будучи отсчитанными от ближайших к ним структурных узлов обратной решетки, совпадают с векторами звезд (б) или (в), могут образовываться по механизму фазового перехода второго рода. В частности, это относится к упорядоченным фазам типа CuPt и CuPt_7 , минимальные сверхструктурные векторы которых принадлежат к звезде (б).

2) *Твердые растворы с ОЦК решеткой.* В ОЦК решетке существуют три звезды, удовлетворяющие критерию Лифшица. Это

$$\begin{aligned} \text{а)} & \quad (111) - O_h; \\ \text{б)} & \quad \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right) - T_d; \\ \text{в)} & \quad \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(0 \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} 0\right) - D_{2d}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Координаты звезд (4.24) указаны в системе координат, ортами которой являются векторы (100), (010), (001) обратной решетки. Среди векторов звезды (в) существуют три вектора, сумма которых равна структурному вектору обратной решетки:

$$\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) + \left(\frac{\bar{1}}{2} 0 \frac{1}{2}\right) = (011).$$

Поэтому, если при упорядочении в точках, удаленных от ближайших к ним структурных узлов обратной решетки на векторы звезды (в), появляются сверхструктурные отражения, то образование соответствующих упорядоченных фаз происходит по механизму фазового перехода первого рода. Примером таких фаз могут служить фазы Al_3Ti , Ni_4Ni и т. д.

Что же касается фаз, связанных со звездами (а) и (б), то они могут упорядочиваться по механизму фазового перехода второго рода. Со звездой (а) может быть связана только одна фаза, имею-

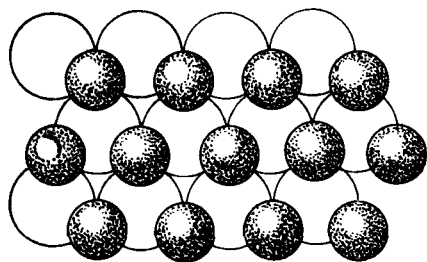


Рис. 11. Гексагональная сверхструктура AB , полученная в результате чередования плотноупакованных плоскостей (001), заполненных атомами сорта A и B соответственно. Светлые кружки — атомы сорта A , темные кружки — атомы сорта B .

щая структуру, определяемую формулой (4.1), — сверхструктура типа $CsCl$. Решетку типа $CsCl$ имеют упорядоченные фазы $CuZn$ (β -латунь), $FeAl$, $FeSi$ и т. д. Все они, по-видимому, образуются по механизму фазового перехода второго рода.

Фазовое превращение второго рода может быть также связано со звездой (б). Примерами таких фаз могут служить сверхструктуры типа Fe_3Al и типа $NaTi$.

Фазовое превращение, связанное с нулевой звездой, как отмечалось выше, может реализовываться только в твердых раство-

рах, имеющих в неупорядоченном состоянии решетку с базисом. В этом случае фазовое превращение не приводит к изменению трансляционной симметрии кристаллической решетки, т. е. перераспределение атомов, ведущее к упорядочению, осуществляется в пределах каждой элементарной ячейки. Пример такого рода упорядоченной фазы AB в гексагональной решетке приведен на рис. 11.

Теоретический анализ возможности фазового перехода второго рода, связанного с нулевой звездой, почти полностью повторяет рассуждения, использованные выше при получении необходимого условия реализации фазового перехода второго рода, связанного с ненулевой звездой.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

§ 5. Термодинамика распадающихся твердых растворов

В предыдущей главе подробно рассматривались процессы упорядочения. Эти процессы осуществляются в результате перераспределения атомов внутри элементарных ячеек сверхструктур. Так как атомы перемещаются на расстояния, соизмеримые с межатомными, то это не приводит к нарушению макроскопической однородности кристалла: сплав остается однородным по составу, а, следовательно, и по другим макроскопическим физическим свойствам. Существуют, однако, фазовые превращения, приводящие к нарушению макроскопической однородности кристаллов. Это, в первую очередь, распад, в результате которого сплав становится гетерогенным и представляет собой смесь фаз, отличающихся составом.

Распадающиеся сплавы можно разделить на три довольно обширные группы. Первая из них объединяет случаи распада гомогенного твердого раствора на несколько фаз, отличающихся по составу, но имеющих одну и ту же кристаллическую решетку. Типичным примером диаграммы равновесия «температура — состав» таких сплавов может служить диаграмма $\text{Au} - \text{Ni}$ (рис. 12). Все фазы в этой системе имеют простую ГЦК решетку и отличаются друг от друга только содержанием компонентов.

Вторая группа объединяет случаи распада, когда из гомогенного неупорядоченного твердого раствора выделяются одна или несколько упорядоченных фаз, отличающихся друг от друга составом. Такое фазовое превращение реализуется, например, в сплавах $\text{Fe} - \text{Al}$. Диаграмма этой системы приведена на рис. 12 [30]. В области $\alpha + \alpha_2$ происходит распад неупорядоченной фазы, имеющей ОЦК решетку, на упорядоченную фазу α_2 , имеющую решетку типа CsCl , и неупорядоченную фазу α , обедненную алюминием. В области $\alpha + \alpha_1$ происходит распад на упорядоченную фазу α_1 , имеющую структуру DO_3 , и неупорядоченную фазу α , обедненную алюминием.

Общим для случаев распада, относящихся к первой и ко второй группам, является то, что гетерофазная структура, образующаяся при распаде, может быть получена только в результате перераспределений атомов компонентов по узлам кристаллической

решетки. Перераспределения на большие расстояния ведут к изменению состава фаз, перераспределения на межатомные расстояния — к упорядочению. В дальнейшем мы, в основном, будем рассматривать именно такие типы фазовых превращений.

Следует, однако, заметить, что они не исчерпывают собой все возможные случаи. Существует третья группа сплавов, в которых в результате распада происходит выделение промежуточных фаз. Кристаллическая решетка промежуточных фаз не может быть получена простым перераспределением атомов по узлам решетки матричной фазы, так как их решетка, как правило, существенным образом отличается от решетки матричной фазы. Такой распад реализуется, в частности, в системах с интерметаллидами.

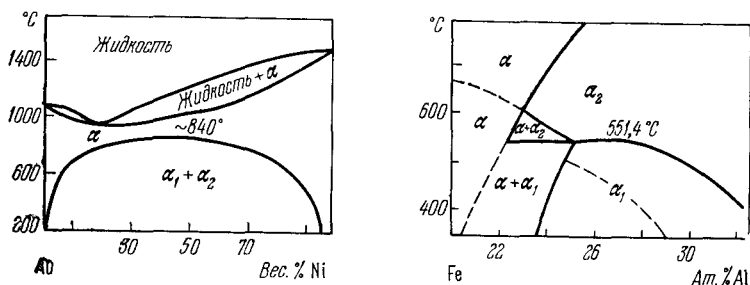


Рис. 12. Диаграммы равновесия систем Au — Ni и Fe — Al.

Из второго принципа термодинамики следует, что состояние твердого раствора определяется из условия минимума его свободной энергии. Равновесное состояние твердого раствора будет гетерофазным, если свободная энергия смеси фаз принимает более низкое значение, чем свободная энергия однофазного твердого раствора, в противном случае твердый раствор будет однофазным. Таким образом, для того, чтобы ответить на вопрос о том, какое состояние сплава будет равновесным при данной температуре и данном составе, необходимо сравнить значения свободной энергии гетерофазной смеси и однофазного однородного твердого раствора при дополнительном условии постоянства числа атомов каждого сорта в обоих состояниях.

Для простоты рассмотрим случай бинарного твердого раствора. Из правила фаз Гиббса следует, что в двухкомпонентном сплаве в равновесии могут находиться только две фазы. Концентрационная зависимость свободной энергии двухфазной смеси описывается линейным законом и определяется уравнением прямой, соединяющей точки $(c_1, f(c_1))$ и $(c_2, f(c_2))$ в системе координат c и $f(c) = F(c)/V$, где c — состав сплава, $F(c)$ — свободная энергия сплава, V — объем сплава; c_1, c_2 и $f(c_1), f(c_2)$ — составы и удельные свободные энергии гомогенных фаз, образующих двухфазную смесь. Рис. 13 иллюстрирует это положение: свободная энер-

гия двухфазной смеси со средним составом c определяется ординатой пересечения прямой AB с вертикальной прямой, проходящей через точку c , и равна $f_{см}V$.

Рассмотрим два случая. Пусть в первом из них через точки A и B проходит выпуклая непрерывная кривая $f(c)$, описывающая концентрационную зависимость удельной свободной энергии однородного твердого раствора (рис. 14, а), во втором случае через точки A и B проходит вогнутая непрерывная кривая $f(c)$ (рис. 14, б).

Из рис. 14, а видно, что свободная энергия двухфазной смеси $f_{см}(c)V$ (ей отвечают ординаты точек 2 и 3) всегда ниже свободной энергии однофазного раствора того же состава, вне зависимости от состава фаз, образующих смесь. Отсюда следует вывод о том, что равновесное состояние системы, описываемой выпуклой кривой концентрационной зависимости удельной свободной энергии, всегда является гетерофазным. Процесс распада, описываемый схемой на рис. 14, а, идет при непрерывном понижении

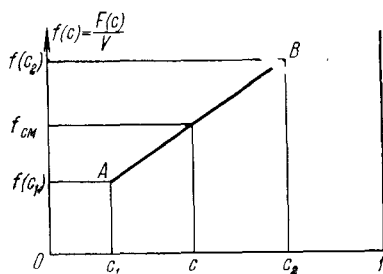


Рис. 13. Зависимость свободной энергии двухфазной смеси от состава.

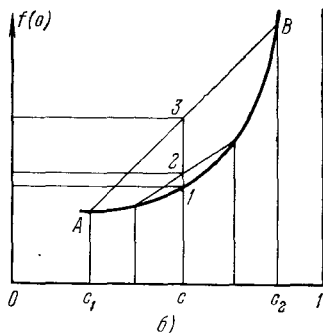
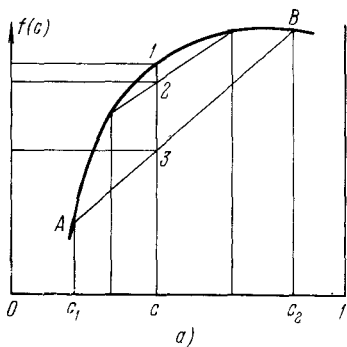


Рис. 14. Зависимость свободной энергии от состава. Случай спиnodального распада (а) и случай метастабильного и стабильного равновесия (б).

свободной энергии и поэтому не требует активационного образования зародышей новой фазы — флуктуаций, связанных с возрастанием свободной энергии.

Распад, идущий без образования зародышей, обычно называют спиnodальным. При спиnodальном распаде составы выделяющихся фаз изменяются непрерывным образом, а сам распад происходит одновременно по всему объему кристалла. По существу,

здесь мы имеем дело с абсолютной потерей устойчивости однородного раствора. Это явление уже частично разбиралось в § 3, однако более подробно оно будет рассматриваться в следующем параграфе.

Рассмотрим теперь случай, когда через точки *A* и *B* проходит вогнутая кривая концентрационной зависимости удельной свободной энергии $f(c)$ (рис. 14, б). Из рисунка видно, что в этом случае свободная энергия смеси двух фаз (ординаты точек 2 и 3) всегда выше, чем свободная энергия однофазного раствора. Отсюда следует, что сплав, описываемый кривой $f_-(c)$, вогнутой для всех значений c в интервале от 0 до 1, всегда находится в однофазном состоянии.

Если же свободная энергия твердого раствора описывается кривой, содержащей как выпуклые, так и вогнутые участки, то этот твердый раствор не может оставаться гомогенным при всех составах: в некоторых интервалах концентрации он испытывает распад.

Рис. 15. Концентрационная зависимость свободной энергии системы, диаграмма равновесия которой содержит двухфазную область.

Рассмотрим более подробно последнюю ситуацию. Пусть концентрационная зависимость удельной свободной энергии имеет вид, изображенный на рис. 15. Рассмотрим сплав, имеющий состав c . В однофазном состоянии свободная энергия сплава определяется ординатой точки *I* и равна $f(c)V$. При распаде сплава на две фазы, составы которых определяются абсциссами точек *R* и *S*, его свободная энергия понижается. Она определяется ординатой точки 2. Однако самое низкое значение свободной энергии может быть достигнуто в том случае, если сплав представляет собой двухфазную смесь с составами фаз, определяемыми абсциссами точек *P* и *Q* — точек касания общей касательной к кривой $F/V = f(c)$. Значение свободной энергии этой смеси определяется ординатой точки 3. Абсциссы точек *P* и *Q* — составы c_{01} и c_{02} — являются, следовательно, равновесными составами фаз этой двухфазной смеси. Таким образом, в двухфазной области диаграммы равновесия равновесные составы фаз определяются как абсциссы точек касания общей касательной к кривой концентрационной зависимости свободной энергии. Аналитически это условие выражается с помощью двух уравнений:

$$\frac{f(c_{01}) - f(c_{02})}{c_{01} - c_{02}} = \mu, \quad \left(\frac{\partial f(c)}{\partial c} \right)_{c=c_{01}} = \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_{c=c_{02}} = \mu, \quad (5.1)$$

где μ — константа, равная разности химических потенциалов компонентов.

В интервале концентрации $c_{01} \leq c \leq c_{02}$, в котором сплав не может находиться в однофазном состоянии, кривая PWQ содержит как вогнутые участки PRO и $O'SQ$, так и выпуклый участок OWO' . Точки O и O' представляют собой точки перегиба кривой $F/V = f(c)$. На вогнутых участках должно быть справедливо неравенство $\partial^2 f(c)/\partial c^2 > 0$, на выпуклых участках — неравенство $\partial^2 f(c)/\partial c^2 < 0$. В точках перегиба O и O'

$$\frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} = 0. \quad (5.2)$$

На выпуклом участке кривой OWO' в интервале составов $c_{1s} < c < c_{2s}$, как было показано выше, должен происходить спиновальный распад. Граница области спиновального распада на T — c диаграмме равновесия определяется уравнением (5.2), связывающим между собой температуру и состав. Кривая на T — c диаграмме, определяемая этим уравнением, называется спинопалью. Спинопаль, по существу, представляет собой границу области абсолютной потери устойчивости однородного твердого раствора.

Схематически взаимное расположение кривой двухфазного равновесия и спиновальной кривой на T — c диаграмме изображено на рис. 16. Для построения диаграммы равновесия и спиновальной кривой необходимо располагать зависимостями $F/V = f(c, T)$ для каждой температуры. Принцип построения кривой растворимости и спиновальной кривой иллюстрируется рисунком 16. Область, заключенная под кривой растворимости на рис. 16 (под кривой 2), представляет собой двухфазную область. В равновесии в ней находятся фазы α' и α'' . Их равновесные составы определяются правой и левой ветвями кривой 2. Спинопаль (пунктирная кривая 1) расположена целиком в пределах двухфазной области.

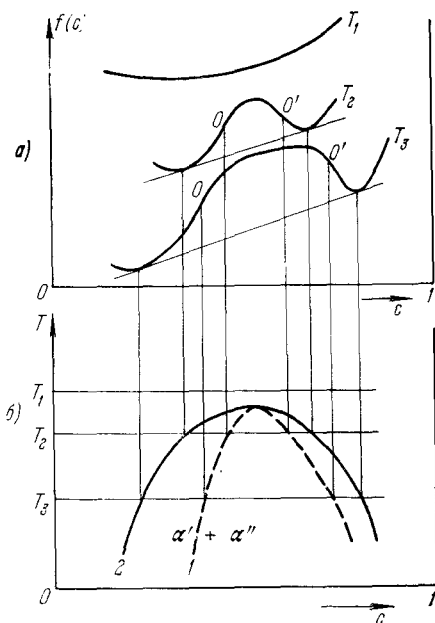


Рис. 16. Построение T — c диаграммы равновесия по концентрационным зависимостям свободной энергии. O и O' — точки перегиба на кривых свободной энергии. Кривая 1 — спинопаль, кривая 2 — линия растворимости, ограничивающая двухфазную область $\alpha' + \alpha''$.

Между нею и осью абсцисс заключена область, в которой однородный твердый раствор оказывается абсолютно неустойчивым. Он испытывает спинодальный распад — распад, сопровождающийся непрерывным понижением свободной энергии вплоть до достижения равновесного состояния (гетерогенного состояния $\alpha' + \alpha''$).

Обратимся теперь к вогнутым участкам PRO и $O'SQ$ кривой на рис. 15. Пусть мы имеем сплав, состав которого c отвечает вогнутому участку PRO кривой $F/V = f(c)$. Свободная энергия этого сплава в однофазном состоянии больше, чем свободная энергия соответствующей равновесной двухфазной смеси: первая определяется ординатой точки A , вторая — ординатой точки Z . Поэтому однофазный твердый раствор оказывается термодинамически неустойчивым: в условиях равновесия сплав должен представлять собой смесь двух фаз, составы которых c_{01} и c_{02} существенно отличаются друг от друга.

Ситуация становится иной, если выделяющиеся фазы неравновесны, а их составы близки к составу c исходного однородного раствора. В этом важном случае распад приводит не к уменьшению, а, наоборот, к увеличению свободной энергии. Последнее можно видеть из следующего рассуждения. Так как состав c отвечает вогнутому участку кривой $F/V = f(c)$, то и близкие к нему составы выделяющихся фаз также должны отвечать тому же вогнутому участку. На примере, иллюстрировавшемся рисунком 15, было показано, что расслоение однородного твердого раствора на две фазы приводит к повышению свободной энергии системы, если составы всех трех фаз отвечают вогнутому участку кривой $f(c)$. Поэтому распад твердого раствора, характеризуемого, например, точкой A на рис. 15, не может происходить в результате непрерывного изменения состава выделяющихся фаз (под непрерывным изменением состава мы имеем в виду изменения, начинающиеся с состава c и кончающиеся равновесными составами c_{01} и c_{02} ; см. рис. 15), так как при непрерывном изменении состава мы обязательно будем проходить через состояния, образование которых связано с повышением свободной энергии. Из рис. 15 видно, что уменьшение свободной энергии может быть получено лишь в том случае, если для выделяющейся фазы величина c больше, чем c_W . Величина c_W определяется как абсцисса точки W пересечения касательной к кривой $F/V = f(c)$ в точке A с самой этой кривой. Таким образом, состав выделяющейся фазы должен существенно отличаться от состава матричного раствора.

Из этих рассуждений следует, что в сплавах, составы которых отвечают вогнутым участкам кривой $F/V = f(c)$, расположенным в пределах двухфазной области диаграммы равновесия, 1) образование малых концентрационных неоднородностей приводит к возрастанию свободной энергии, т. е. сплавы в гомогенном состоянии являются метастабильно устойчивыми; 2) распад твердого раствора не может сопровождаться непрерывным умень-

шением свободной энергии. Он оказывается возможным лишь в результате флюктуационного преодоления энергетического барьера — образования зародышей новой фазы, связанного с увеличением свободной энергии. Уменьшение свободной энергии происходит в процессе последующего роста зародышей.

Вновь обращаясь к рис. 16, можно видеть, что вогнутым участком кривой $F/V = f(c)$, расположенным в интервале между составом равновесной фазы и ближайшим к нему составом начала спиноподобного распада, отвечает область на T — c -диаграмме, заключенная между кривой растворимости и спиноподобью. Однородный твердый раствор, будучи переохлажденным в эту область, оказывается метастабильно устойчивым. Его распад может происходить лишь в результате классического механизма зарождения и роста.

§ 6. Спиноподобный распад твердых растворов

Теория спиноподобного распада была развита в работах Кана и Хилларда [31] и Кана [32, 33, 34]. Ниже при изложении теории спиноподобного распада мы, в основном, будем пользоваться результатами Кана, дополняя их в некоторых пунктах теоретическими выводами, принадлежащими автору. Изложение материала настоящего параграфа начнем с вопросов термодинамики спиноподобного распада, а затем уже перейдем к вопросам спиноподобной кинетики. Такая последовательность в расположении материала диктуется тем, что количественная теория кинетики спиноподобного распада опирается на количественную термодинамическую теорию неоднородных состояний твердого раствора. Таким образом, нашей первой задачей будет построение феноменологического выражения для свободной энергии неоднородного твердого раствора.

Если в растворе имеются концентрационные неоднородности, то плотность свободной энергии в точке r раствора будет зависеть не только от состава $c(r)$ в этой точке, но и от производных различных порядков от $c(r)$ по координатам, характеризующих взаимодействие концентрационных неоднородностей в различных точках раствора. Если предположить, что отношение радиуса действия межатомных потенциалов к характерным длинам, на которых существенно изменяется концентрация, много меньше единицы (концентрационные неоднородности описываются плавными кривыми), то в выражении для плотности свободной энергии можно сохранить лишь младшие производные по составу. Старшие производные по составу будут представлять собой величины более высокого порядка малости по этому малому параметру и ими можно пренебречь. Оставшиеся производные будут входить в выражение для свободной энергии в виде скаляров, если мы рассматриваем изотропный твердый раствор, и в виде

тензоров, если мы рассматриваем анизотропный твердый раствор. Ниже мы будем рассматривать первый из этих двух случаев.

Принимая во внимание вышесказанное, можно представить свободную энергию неоднородного твердого раствора в виде

$$F = \int_V [f(c) + \beta_1(c)(\nabla c)^2 + \beta_2(c)\Delta c] dV, \quad (6.1)$$

где $f(c)$ — плотность свободной энергии, $\beta_1(c)$ и $\beta_2(c)$ — некоторые функции состава, интегрирование производится по всему объему кристалла V , ∇ есть векторный дифференциальный оператор, декартовы координаты которого равны $(\partial/\partial r_x, \partial/\partial r_y, \partial/\partial r_z)$;

$\Delta = (\nabla, \nabla) = \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_z^2}$ — оператор Лапласа. В выражении

(6.1) отсутствуют члены, линейные по ∇c , так как они не образуют скаляр.

Выражение (6.1) может быть упрощено: третье слагаемое под знаком интеграла в (6.1), пропорциональное Δc , можно представить в той же форме, что и второе слагаемое. Для этого произведем несколько преобразований:

$$\int_V \beta_2(c)\Delta c dV = \int_V \beta_2(c)(\nabla, \nabla)c dV = \int_V \nabla[\beta_2(c)\nabla c] dV - \int_V (\nabla\beta_2(c))(\nabla c) dV. \quad (6.2)$$

Согласно теореме Гаусса

$$\int_V \nabla[\beta_2(c)\nabla c] dV = \oint \beta_2(c)(\nabla c, dS),$$

где dS — элемент поверхности S , ограничивающей объем V , занимаемый телом; dS — вектор, модуль которого есть dS , а направление перпендикулярно к элементу dS . Таким образом, этот интеграл пропорционален поверхности тела и, следовательно, дает поверхностный вклад в свободную энергию. В большинстве случаев им можно пренебречь по сравнению с вкладом в свободную энергию остальных слагаемых, пропорциональных объему. Что же касается второго интеграла в правой части (6.2), то он может быть представлен в той же форме, что и второе слагаемое в (6.1):

$$\int_V (\nabla\beta_2(c))(\nabla c) dV = \int_V \frac{d\beta_2(c)}{dc}(\nabla c)^2 dV.$$

Таким образом, пренебрегая поверхностной энергией, можно без ограничения общности переписать выражение (6.1) в виде

$$F = \int_V \left[f(c) + \frac{1}{2} \beta(c)(\nabla c)^2 \right] dV, \quad (6.3)$$

где $\beta(c)$ — некоторая функция состава. Если однородное состояние является устойчивым, то $\beta(c) > 0$. В противном случае об-

разование отличных от нуля градиентов состава было бы энергетически выгодным, так как создавало бы отрицательный вклад в свободную энергию, равный $\beta(c)(\nabla c)^2 < 0$. Так как функция $\beta(c)$ не обязана обращаться в нуль при температуре спинодали, то она остается положительной и при температурах, расположенных ниже температуры спинодали.

Выражение типа (6.3) было впервые получено Орнштейном и Цернике при изучении флуктуаций вблизи критической точки [35, 36]. Оно было вновь выведено Каном и Хиллардом [31] в их теории спиноподобного распада. Некоторые результаты этой теории будут изложены ниже.

Рассмотрим случай слабо неоднородного твердого раствора, когда отклонения состава от среднего — величина $\delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - \bar{c}$ — есть малая величина. Разложим подынтегральное выражение в (6.3) в ряд по малым отклонениям $\delta c(\mathbf{r})$ вплоть до первых исчезающих членов по $\delta c(\mathbf{r})$:

$$F = \int_V \left[f(\bar{c}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(\bar{c})}{d\bar{c}^2} \delta c^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \beta(\bar{c}) (\nabla \delta c(\mathbf{r}))^2 \right] dV. \quad (6.4)$$

Линейные члены разложения в (6.4) отсутствуют в силу соотношения

$$\int_V \delta c(\mathbf{r}) dV \equiv 0$$

— закона сохранения числа атомов в сплаве:

$$\int_V \frac{df(\bar{c})}{d\bar{c}} \delta c(\mathbf{r}) dV = \frac{df(\bar{c})}{d\bar{c}} \int_V \delta c(\mathbf{r}) dV = 0.$$

Таким образом, изменение свободной энергии по отношению к свободной энергии однородного состояния, обусловленное концентрационными неоднородностями, равно:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \int_V \left[\frac{d^2 f(\bar{c})}{d\bar{c}^2} \delta c^2(\mathbf{r}) + \beta(\bar{c}) (\nabla \delta c(\mathbf{r}))^2 \right] dV, \quad (6.5)$$

где

$$\Delta F = F - F_0, \quad F_0 = \int_V f(\bar{c}) dV = f(\bar{c}) V.$$

Функция $\delta c(\mathbf{r})$ всегда может быть представлена в виде ряда Фурье в циклическом объеме V , т. е. в виде суперпозиции плоских волн:

$$\delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - \bar{c} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{c}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6.6)$$

где $\tilde{c}(\mathbf{k})$ — амплитуда статической концентрационной волны с волновым вектором \mathbf{k} , N — число узлов кристаллической решетки. Волновой вектор пробегает все точки квазиконтинуума,

находящиеся на микроскопически малых расстояниях порядка $V^{-1/3}$ друг от друга. Суммирование в (6.6) производится по всем точкам квазиконтинуума. Амплитуды $\tilde{c}(\mathbf{k})$ связаны с функцией $\delta c(\mathbf{r})$ преобразованием Фурье:

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = \int \delta c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{dV}{v}, \quad (6.6a)$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на один узел кристаллической решетки. Так как $\delta c(\mathbf{r})$ — действительная функция, то

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = \tilde{c}^*(-\mathbf{k}).$$

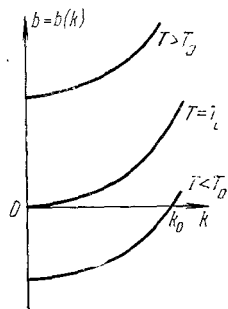
Подставляя представление (6.6) для функции $\delta c(\mathbf{r})$ в (6.5) и интегрируя по циклическому объему, получим:

$$\Delta F = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2, \quad (6.7)$$

где

$$b(\mathbf{k}) = v \left[\frac{d^2 f(\bar{c})}{d\bar{c}^2} + \beta(\bar{c}) k^2 \right]. \quad (6.8)$$

Рис. 17. Зависимость b от $|\mathbf{k}|$.



Выражение (6.7) аналогично выражению (3.17), которое использовалось в § 3 при анализе устойчивости однородного состояния относительно образования малых концентрационных неоднородностей. В § 3 было показано, что однородное состояние устойчиво, если $b(\mathbf{k}) > 0$ для всех значений \mathbf{k} , и, наоборот, однородный твердый раствор абсолютно неустойчив, если $b(\mathbf{k})$ принимает отрицательные или нулевые значения для некоторых значений вектора \mathbf{k} .

Если твердый раствор находится при температуре более высокой, чем температура спинодали T_0 , то его состав отвечает вогнутому участку кривой $F/V = f(\bar{c})$, приведенной на рис. 15. На вогнутом участке $d^2 f(\bar{c})/d\bar{c}^2 > 0$. Выше было показано, что $\beta(\bar{c}) > 0$. Поэтому из выражения (6.8) следует, что функция $b = b(\mathbf{k})$ положительна при всех значениях \mathbf{k} (верхняя кривая на рис. 17), а однородный твердый раствор, следовательно, устойчив относительно малых флуктуаций состава. При понижении температуры величина $d^2 f(\bar{c})/d\bar{c}^2$ уменьшается и достигает нулевого значения при $T = T_0$. Функция $b = b(\mathbf{k})$ в этом случае равна βk^2 и описывается средней кривой на рис. 17. Так как $b(\mathbf{k}) = \beta k^2 = 0$ при $\mathbf{k} = 0$, то это означает, что однородный твердый раствор становится абсолютно неустойчивым при достижении температуры спинодали T_0 . Дальнейшее понижение температуры ниже температуры спинодали ($T < T_0$) приводит уже к отрицательным значениям $d^2 f(\bar{c})/d\bar{c}^2$. В этой ситуации функция $b = b(\mathbf{k})$ (выражение (6.8)) становится знакопеременной. Она отрицательна

в интервале волновых векторов $0 \leq k \leq k_0$, когда $\beta k^2 < \left| \frac{d^2 f(\bar{c})}{d\bar{c}^2} \right|$, и положительна в интервале $k > k_0$, когда $\beta k^2 > \left| \frac{d^2 f(\bar{c})}{d\bar{c}^2} \right|$ нижняя (кривая на рис. 17). Таким образом, при $T < T_0$ однородный твердый раствор продолжает оставаться абсолютно неустойчивым относительно образования концентрационных неоднородностей.

Выражения, полученные в настоящем параграфе, носят довольно общий характер, так как для их вывода практически не использовались модельные соображения. В этом заключаются как преимущества, так и недостатки не только этой, но и любой другой феноменологической теории. Для того чтобы яснее понять физический смысл параметров, входящих в феноменологические уравнения (6.3), (6.7) и (6.8), целесообразно рассмотреть конкретный модельный пример.

Рассмотрим выражение для свободной энергии бинарного твердого раствора (10.5), получаемое в § 10 (стр. 104) методами статистической термодинамики:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + \kappa T \sum_{\mathbf{r}} [n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + (1 - n(\mathbf{r})) \ln (1 - n(\mathbf{r}))] - \mu \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}). \quad (6.9)$$

Величины $\bar{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ в (6.9) характеризуют потенциалы межатомного взаимодействия (энергии смещения) двух атомов, один из которых находится в узле кристаллической решетки \mathbf{r} , другой — в узле \mathbf{r}' (подробное определение энергии смещения приведено в § 10); $n(\mathbf{r})$ — вероятность заполнения узла решетки \mathbf{r} атомом данного сорта; κ — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; суммирование в (6.9) производится по всем узлам решетки. Выражение (6.9) справедливо для твердого раствора, кристаллическая решетка которого не имеет базиса. При выводе формулы (6.9) использовались следующие приближения: приближение парного взаимодействия и приближение самосогласованного поля.

Если сплав находится в неупорядоченном состоянии, то, согласно определению,

$$n(\mathbf{r}) = \bar{c}, \quad (6.10)$$

где \bar{c} — состав сплава в атомных долях. Наличие концентрационной неоднородности приводит к появлению добавочного слагаемого в $n(\mathbf{r})$ (сравните с (3.1)):

$$n(\mathbf{r}) = \bar{c} + \Delta(\mathbf{r}), \quad (6.11)$$

где $\Delta(\mathbf{r})$ — изменение вероятности заполнения узла кристаллической решетки \mathbf{r} , обусловленное концентрационной неоднород-

ностью. Первый исчезающий член разложения свободной энергии (6.9), связанный с этой неоднородностью, имеет вид

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \left\{ \bar{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\kappa T}{\bar{c}(1-\bar{c})} \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \right\} \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}'), \quad (6.12)$$

где $\delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$ — символ Кронекера.

Неоднородность $\Delta(\mathbf{r})$, как было показано в (3.16), может быть представлена в виде суперпозиции плоских волн (разложения в ряд Фурье). Для решеток, не имеющих базиса, эту суперпозицию можно представить в форме

$$\Delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} (\mathcal{E}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{компл. сопр.}), \quad (6.13)$$

где $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ — амплитуда волны, имеющей волновой вектор \mathbf{k} .

Выражение (6.13) носит более общий характер, чем выражение (6.6). Дело заключается в том, что функция $\Delta(\mathbf{r})$ может описывать концентрационные неоднородности любых пространственных масштабов, в том числе и масштабов, соизмеримых с межатомными расстояниями. Что же касается функции $\delta c(\mathbf{r})$ в (6.6), то она, по определению, описывает только «плавные» концентрационные неоднородности, масштабы которых существенно превышают межатомные расстояния. Для «плавных» концентрационных неоднородностей определения $\Delta(\mathbf{r})$ и $\delta c(\mathbf{r})$ совпадают, а сами эти функции оказываются равными друг другу. Суммирование в (6.13) производится по квазиконтинууму в пределах первой зоны Бриллюэна. Подставляя (6.13) в (6.12) и производя суммирование по \mathbf{r} и \mathbf{r}' , получим:

$$\Delta F = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |\mathcal{E}(\mathbf{k})|^2, \quad (6.14)$$

где

$$b(\mathbf{k}) = V(\mathbf{k}) + \frac{\kappa T}{\bar{c}(1-\bar{c})}, \quad (6.15)$$

$$V(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \bar{V}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (6.16)$$

Формула (6.14) представляет собой модельный аналог формулы (3.17) для случая, когда исследуемый твердый раствор не имеет базиса.

Значения, которые принимает функция $b(\mathbf{k})$ в (6.14) в k -пространстве, полностью определяют устойчивость однородного твердого раствора: если $b(\mathbf{k}) > 0$ для всех значений \mathbf{k} , то однородный твердый раствор обладает относительной (метастабильной) или абсолютной устойчивостью; если $b(\mathbf{k}) \leq 0$ для некоторых значений \mathbf{k} , то однородный твердый раствор абсолютно неустойчив. При этом возможны два случая. Если минимальное

значение функции $b(\mathbf{k})$ обращается в нуль или становится отрицательным при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 \neq 0$, то однородный твердый раствор неустойчив относительно образования статических концентрационных волн (упорядоченного состояния с дальним порядком). Векторы, принадлежащие к звезде $\{\mathbf{k}_0\}$, являются сверхструктурными векторами обратной решетки, отвечающей этому упорядоченному состоянию (см. §§ 2—4). В интересующих нас случаях спинодального распада однородный твердый раствор становится абсолютно неустойчивым, когда в нуль обращается минимальное значение $b(\mathbf{k}, T_0)$ (6.15) в точке $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 = 0$:

$$\min b(\mathbf{k}, T_0) = b(0, T_0) = 0.$$

Это условие, кстати, определяет температуру спинодального распада T_0 , вычисленную в приближении самосогласованного поля: с помощью (6.15) равенство $b(0, T_0) = 0$ может быть переписано в виде

$$V(0) + \frac{\kappa T_0}{\bar{\varepsilon}(1-\bar{\varepsilon})} = 0 \quad (6.17)$$

или

$$T_0 = \frac{\bar{\varepsilon}(1-\bar{\varepsilon})V(0)}{\kappa}. \quad (6.18)$$

Таким образом, абсолютная потеря устойчивости однородного твердого раствора представляет собой спинодальный распад, если функция $b(\mathbf{k}, T)$ в (6.15) имеет абсолютный минимум при $\mathbf{k} = 0$. Последнее, принимая во внимание определение (6.15), означает, что спинодальный распад происходит, если функция $V(\mathbf{k})$ имеет абсолютный минимум при $\mathbf{k} = 0$.

Выражение (6.14) справедливо для концентрационных неоднородностей произвольного пространственного масштаба, в том числе и для тех, которые соизмеримы с межатомными расстояниями. Для того чтобы перейти к континуальному приближению, необходимо разложить функцию $V(\mathbf{k})$ в ряд Тейлора по \mathbf{k} относительно точки $\mathbf{k} = 0$ (точки абсолютного минимума функции $V(\mathbf{k})$) и ограничиться первым исчезающим членом разложения. В кубическом изотропном кристалле разложение функции $V(\mathbf{k})$ в ряд по \mathbf{k} вплоть до первого исчезающего члена разложения имеет вид

$$V(\mathbf{k}) \approx V(0) + \gamma k^2, \quad (6.19)$$

где γ — коэффициент разложения. Для кристаллов с произвольной симметрией разложение (6.19) имеет более сложный вид:

$$V(\mathbf{k}) \approx V(0) + \gamma_{ij} k_i k_j, \quad (6.20)$$

где γ_{ij} — тензор второго ранга, i, j — декартовы координаты, по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Ниже, для простоты, мы будем рассматривать случай кубического кристалла. Из (6.16) и определения коэффициентов

разложения в ряд Тейлора следует, что

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)_{\mathbf{k}=0} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} \bar{V}(\mathbf{r}) r^2. \quad (6.21)$$

Так как $V(\mathbf{k})$ всегда имеет экстремум при $\mathbf{k} = 0$, то в разложении (6.19) отсутствует член, линейный по \mathbf{k} (в точке экстремума первая производная равна нулю).

При получении разложения (6.19) было сделано одно довольно важное предположение о том, что фурье-компонента потенциала межатомного взаимодействия — функция $V(\mathbf{k})$ — может быть вообще разложена в ряд Тейлора, т. е. мы предположили, что функция $V(\mathbf{k})$ аналитична в точке $\mathbf{k} = 0$. Условие аналитичности функции $V(\mathbf{k})$ в нуле эквивалентно условию достаточно быстрой сходимости ее фурье-оригинала — потенциала межатомного взаимодействия $\bar{V}(\mathbf{r})$. А именно, функция $\bar{V}(\mathbf{r})$ должна убывать с расстоянием по крайней мере быстрее, чем $1/r^2$, так как только тогда константа

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)_{\mathbf{k}=0} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} r^2 \bar{V}(\mathbf{r}) \sim -\frac{1}{2} \int \frac{d^3r}{v} \bar{V}(\mathbf{r}) r^2$$

есть конечная величина и, следовательно, существует квадратичный член разложения функции $V(\mathbf{k})$ в ряд Тейлора. Подставляя разложение (6.19) в (6.14), получим:

$$\Delta F = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \left[V(0) + \frac{\kappa T}{\bar{c}(1-\bar{c})} + \gamma k^2 \right] |\bar{c}(\mathbf{k})|^2. \quad (6.22)$$

Выражение (6.22) справедливо для «плавных» концентрационных неоднородностей, линейные размеры которых много больше, чем радиус действия потенциалов межатомного взаимодействия. Поэтому, как мы уже отмечали, величину $\Delta(\mathbf{r})$ можно интерпретировать как изменение состава $\delta c(\mathbf{r})$ в соответствующем физически малом объеме, включающем в себя большое количество элементарных ячеек кристаллической решетки. В этих условиях замена в (6.14) фурье-компоненты потенциала $V(\mathbf{k})$ разложением в ряд по \mathbf{k} (6.19), приводящая к выражению (6.21), по существу означает переход от «решетчатого» описания распределения атомов к непрерывному описанию. При этом определение амплитуды $\bar{c}(\mathbf{k})$, фигурирующей в формуле (6.22), совпадает с определением амплитуды $\tilde{c}(\mathbf{k})$, фигурирующей в выражении (6.7).

Сравнивая выражение (6.22) с феноменологическими выражениями (6.7) и (6.8) и учитывая определение (6.21), получим:

$$\frac{d^2 f(\bar{c})}{d\bar{c}^2} = \frac{1}{v} \left[V(0) + \frac{\kappa T}{\bar{c}(1-\bar{c})} \right], \quad (6.23)$$

$$\beta(\bar{c}) = \frac{\gamma}{v} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)_{\mathbf{k}=0} \frac{1}{v} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} \frac{\bar{r}^2 \bar{V}(\mathbf{r})}{v}. \quad (6.24)$$

Из равенства (6.24) следует, что коэффициент при градиентных членах в (6.3) тесно связан с потенциалами межатомного взаимодействия. В частном случае приближения самосогласованного поля он равен половине второго момента потенциала межатомного взаимодействия (энергии смещения), взятого с обратным знаком. Кроме того, в этом приближении постоянная $\beta(c)$ не зависит от состава c . Таким образом, сравнение формул (6.22) и (6.7) показывает, что выражение для свободной энергии (6.22), вычисленное с помощью статистико-термодинамической теории, имеет тот же вид, что и выражение для свободной энергии (6.7), вычисленное в феноменологическом приближении.

До сих пор речь шла о термодинамике спинодального распада. Было показано, что при переохлаждении однородного твердого раствора ниже температуры T_0 он теряет свою устойчивость относительно образования пакета статических концентрационных волн. Волновые векторы этих волн заключены в интервале $0 < k < k_0$ (см. рис. 17), причем, как видно из того же рис. 17, значение вектора k_0 существенно зависит от температуры переохлаждения по отношению к температуре T_0 . Из выражения (6.7) следует, что уменьшение свободной энергии, связанное с возрастанием каждой из амплитуд $\tilde{c}(\mathbf{k})$ этих волн, не зависит от значений, которые принимают остальные амплитуды. Последнее означает, что концентрационные волны, отвечающие различным волновым векторам, не взаимодействуют друг с другом.

Этот вывод, разумеется, справедлив лишь для начальных стадий спинодального распада, когда концентрационные неоднородности малы. На более поздних стадиях распада, когда амплитуды оказываются большими, необходимо в выражении (6.7) для ΔF учитывать члены более высокого порядка по амплитудам $\tilde{c}(\mathbf{k})$. Эти члены характеризуют взаимодействие между амплитудами различных волн и ограничивают рост амплитуд в процессе спинодального распада. Континуальная теория спинодального распада Кана [32, 33] применима к начальной стадии спинодального распада, когда в силу малости амплитуд их взаимодействие оказывается несущественным.

Для того чтобы построить количественную теорию спинодального распада, можно поступить двояким образом. Либо воспользоваться уравнением Фика, связывающим диффузионный поток с градиентами состава, как это делал Кан в своей оригинальной работе [31], либо же воспользоваться уравнениями Онзагера, как это было сделано автором настоящей книги в работе [38]. Мы примем второй метод, так как он позволяет учесть пространственную дисперсию коэффициентов диффузии. Запишем уравнения Онзагера для концентрационных неоднородностей $\Delta(\mathbf{r})$:

$$\frac{d\Delta(\mathbf{r})}{dt} = \sum_{\mathbf{r}'} \frac{L(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{c}(1 - c)}{\kappa T} \cdot \frac{\delta \Delta F}{\delta \Delta(\mathbf{r}')} \quad (6.25)$$

В уравнении (6.25) величина $L(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{c} (1 - \bar{c})$ есть матрица кинетических коэффициентов, $\frac{\delta \Delta F}{\kappa T \delta \Delta(\mathbf{r})}$ — «термодинамическая сила», t — время. Суммирование производится по всем узлам решетки. Функция $L(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ есть вероятность межатомного перескока в единицу времени из узла \mathbf{r}' в узел \mathbf{r} . Присутствие в (6.25) множителя $\bar{c} (1 - \bar{c})$ связано с тем обстоятельством, что вероятность перехода из узла \mathbf{r}' в узел \mathbf{r} включает в себя вероятность нахождения атома данного сорта в узле \mathbf{r}' , равную \bar{c} , и вероятность отсутствия атома данного сорта в узле \mathbf{r} , равную $(1 - \bar{c})$. Вероятность одновременной реализации этих двух событий, необходимых для перемещения атома данного сорта, равна произведению этих вероятностей $\bar{c} (1 - \bar{c})$.

Необходимо иметь в виду, что кинетические уравнения (6.25) являются феноменологическими. В них не отражен конкретный механизм диффузионных процессов. Рассмотрение такого механизма не может изменить вид уравнений (6.25) — оно будет сводиться лишь к раскрытию смысла коэффициентов $L(\mathbf{r})$, т. е. к установлению связи между $L(\mathbf{r})$ и микроскопическими характеристиками системы: концентрацией вакансий, высотой энергетических барьеров для межатомных перескоков и т. д.

Так как ΔF является нелинейным функционалом от $\Delta(\mathbf{r})$, то система уравнений (6.25) представляет собой систему бесконечного числа дифференциальных конечно-разностных нелинейных уравнений. Такая система, разумеется, не может быть решена в общем случае. Последнее оказывается возможным только после ее линеаризации. Полная процедура линеаризации и решения системы уравнений (6.25) приводится ниже.

Используя выражение (6.12) для ΔF , справедливое для малых значений $\Delta(\mathbf{r})$, получим, что величина $\delta \Delta F / \delta \Delta(\mathbf{r}')$ может быть представлена в виде

$$\frac{\delta \Delta F}{\delta \Delta(\mathbf{r}')} = \sum_{\mathbf{r}''} \left(V(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') + \frac{\kappa T \delta_{\mathbf{r}'\mathbf{r}''}}{\bar{c}(1 - \bar{c})} \right) \Delta(\mathbf{r}''). \quad (6.26)$$

Подставляя (6.26) в (6.25), перепишем последнюю в форме

$$\frac{d\Delta(\mathbf{r})}{dt} = \sum_{\mathbf{r}', \mathbf{r}''} \frac{\tilde{L}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \bar{c} (1 - \bar{c})}{\kappa T} \left(V(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') + \frac{\kappa T}{\bar{c}(1 - \bar{c})} \delta_{\mathbf{r}'\mathbf{r}''} \right) \Delta(\mathbf{r}''). \quad (6.27)$$

Умножая (6.27) на $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и производя суммирование по всем узлам кристаллической решетки, получим:

$$\frac{d\tilde{c}(\mathbf{k})}{dt} = \frac{L(\mathbf{k}) \bar{c} (1 - \bar{c})}{\kappa T} \left[V(\mathbf{k}) + \frac{\kappa T}{\bar{c}(1 - \bar{c})} \right] \tilde{c}(\mathbf{k}), \quad (6.28)$$

где

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (6.29)$$

— амплитуды плоских концентрационных волн, набор которых описывает концентрационную неоднородность $\Delta(\mathbf{r})$ (6.13). Величина $L(\mathbf{k})$ в (6.28) определяется соотношением

$$L(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \tilde{L}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (6.30)$$

Решение уравнения (6.28) имеет простой вид:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}, t) = \mathcal{E}(\mathbf{k}, 0) \exp[-tR(\mathbf{k})], \quad (6.31)$$

где

$$R(\mathbf{k}) = - \frac{L(\mathbf{k}) \bar{\varepsilon} (1 - \bar{\varepsilon})}{\kappa T} \left[V(\mathbf{k}) + \frac{\kappa T}{\bar{\varepsilon} (1 - \bar{\varepsilon})} \right] \quad (6.32)$$

есть декремент затухания амплитуды концентрационной волны с волновым вектором \mathbf{k} , $\mathcal{E}(\mathbf{k}, 0)$ — амплитуда этой концентрационной волны в начальный момент времени $t = 0$.

Так как при спиновальном распаде нас интересует временная эволюция амплитуд длинных волн (малые значения \mathbf{k}), то выражение (6.32) в пределе длинных волн может быть упрощено. Для этого необходимо разложить $L(\mathbf{k})$ и $V(\mathbf{k})$ в ряд Тейлора по \mathbf{k} :

$$L(\mathbf{k}) = -D_0(n) k^2, \quad (6.33)$$

где $D_0(n)$ — коэффициент разложения в ряд Тейлора функции $L(\mathbf{k})$, $n = \mathbf{k}/k$ и $V(\mathbf{k}) = V(0) + \gamma k^2$ (см. формулу (6.19)). Для рассматриваемого здесь случая кубических кристаллов $D_0(n)$ не зависит от \mathbf{k} .

Нулевой член разложения функции $L(\mathbf{k})$ — величина $L(0)$ — равна нулю. Для того чтобы убедиться в этом, необходимо вновь обратиться к исходному уравнению (6.25). Суммируя его по всем узлам решетки \mathbf{r} , получим:

$$\frac{d}{dt} \sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \tilde{L}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\bar{\varepsilon} (1 - \bar{\varepsilon})}{\kappa T} \cdot \frac{\delta \Delta F}{\delta \Delta(\mathbf{r}')}. \quad (6.34)$$

Так как $\sum_{\mathbf{r}} \tilde{L}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{r}} \tilde{L}(\mathbf{r}) = L(0)$, сумма $\sum_{\mathbf{r}'} \frac{\delta \Delta F}{\delta \Delta(\mathbf{r}')}$ в общем

случае не равна нулю, а сумма $\sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{r})$ есть тождественный нуль в силу условия сохранения числа атомов данного сорта в кристалле, то уравнение (6.34) можно переписать в виде

$$L(0) \frac{\bar{\varepsilon} (1 - \bar{\varepsilon})}{\kappa T} \left(\sum_{\mathbf{r}'} \frac{\delta \Delta F}{\delta \Delta(\mathbf{r}')} \right) \equiv 0. \quad (6.35)$$

Из (6.35) следует искомое соотношение:

$$L(0) \equiv 0. \quad (6.36)$$

Что же касается линейного и кубического членов разложения (6.33), то они отсутствуют в силу симметрии функции $L(\mathbf{k})$ относительно преобразования инверсии.

Подставляя разложения (6.33) и (6.19) в (6.32), получим:

$$R(\mathbf{k}) = \frac{D_0 \bar{c}(1-\bar{c})}{\kappa T} k^2 \left\{ V(0) + \frac{\kappa T}{c(1-c)} + \gamma k^2 \right\}. \quad (6.37)$$

Выражение типа (6.37) справедливо не только в приближении самосогласованного поля. В общем случае, когда изменение свободной энергии ΔF определяется феноменологическим уравнением (6.5), выражение (6.37) можно заменить другим, аналогичным, но более общим выражением:

$$R(\mathbf{k}) = \frac{D_0 \bar{c}(1-\bar{c})}{\kappa T} v k^2 \left[\frac{d^2 f}{dc^2} + \beta(\bar{c}) k^2 \right]. \quad (6.38)$$

При получении формулы (6.38) из (6.37) мы воспользовались выражениями (6.23) и (6.24), устанавливающими соответствие между феноменологическими коэффициентами $d^2 f/dc^2$ и $\beta(\bar{c})$ и динамическими константами модели $V(\mathbf{k}) + \frac{\kappa T}{c(1-c)}$ и γ .

Коэффициент D_0 в выражениях (6.33), (6.37), (6.38) представляет собой коэффициент диффузии в идеальном твердом растворе. В этом легко убедиться, положив в (6.37) равными нулю характеристики межатомного взаимодействия — константы $V(0)$ и γ . Тогда для декремента $R(\mathbf{k})$ получим выражение

$$R(\mathbf{k}) = D_0 k^2. \quad (6.39)$$

Подставляя теперь (6.39) в формулу (6.31), перепишем последнюю в виде

$$\bar{c}(\mathbf{k}, t) = \bar{c}(\mathbf{k}, 0) \exp(-D_0 k^2 t). \quad (6.40)$$

Функция $\bar{c}(\mathbf{k}, t)$, имеющая вид (6.40), может быть получена также и в результате решения континуального уравнения диффузии

$$\frac{\partial \Delta(\mathbf{r})}{\partial t} = D_0 \Delta(\Delta(\mathbf{r})) \quad (6.41)$$

(Δ — оператор Лапласа), в котором использован переход к фурье-образам $\bar{c}(\mathbf{k}, t)$ функции $\Delta(\mathbf{r})$. Коэффициент D_0 в уравнении (6.41) играет роль коэффициента диффузии. Именно последнее обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что в уравнениях (6.33), (6.37)–(6.40) коэффициент D_0 представляет собой коэффициент диффузии в идеальном твердом растворе.

Рассмотренная выше задача о диффузии атомов по узлам кристаллической решетки имеет, в частности, прямое отношение к задаче о случайных блужданиях в решетке. В самом деле, полагая в (6.31) $\bar{c}(\mathbf{k}, 0) \equiv 1$ (это отвечает ситуации, когда в начальный момент времени атом с достоверностью находится в узле $\mathbf{r} = 0$) и $V(\mathbf{k}) = 0$ (взаимодействие между диффундирующими атомами отсутствует), получим:

$$\bar{c}(\mathbf{k}, t) = \exp\{tL(\mathbf{k})\}. \quad (6.42)$$

Из соотношения (6.14) следует, что амплитудам (6.42) отвечает вероятность $c(\mathbf{r}, t)$, связанная с ними равенством:

$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp\{tL(\mathbf{k})\} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{V}{N} \int_{(3.Б.)} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{tL(\mathbf{k})+i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6.43)$$

где суммирование и интегрирование производятся по первой зоне Бриллюэна¹⁾. Выражение для вероятности (6.43) представляет собой решение задачи случайных блужданий. Оно было, по-видимому, впервые получено в работе [39].

При больших значениях параметра t — больших временах — главный вклад в интеграл в правой части (6.43) дает область малых значений \mathbf{k} , так как функция $L(\mathbf{k})$ имеет минимум при $\mathbf{k} = 0$. Поэтому мы можем воспользоваться длинноволновой асимптотикой (6.33) для функции $L(\mathbf{k})$. Тогда получим:

$$c(\mathbf{r}, t) \approx v \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-D\mathbf{k}^2 t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{v}{(2\sqrt{\pi D_0 t})^3} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_0 t}\right). \quad (6.44)$$

Метод, который был использован при получении асимптотики больших времен (6.44), по существу представляет собой метод перевала. Выражение (6.44) представляет собой решение уравнения диффузии для бесконечной изотропной системы с точечным источником. Это находится в согласии с хорошо известным фактом, что асимптотика больших времен задачи о случайных блужданиях представляет собой решение уравнения диффузии с точечным источником (см., например, [40]).

После этого отступления, касающегося связи между задачей случайных блужданий и линеаризованными уравнениями Онзагера, мы можем вновь обратиться к проблеме спиноподобного распада.

Выше был выяснен смысл феноменологических коэффициентов в выражении (6.38) для декремента затухания амплитуд концентрационных волн. Температурная зависимость затухания в основном определяется второй производной по концентрации от удельной свободной энергии $d^2f(\bar{c})/d\bar{c}^2$. Из выражения (6.38) следует, что при температурах, расположенных выше спиноподобия ($T > T_0$), когда $d^2f/d\bar{c}^2 > 0$, декремент затухания $R(\mathbf{k}, T)$ есть положительная величина при всех значениях \mathbf{k} . Обращаясь к выражению (6.31) для временной зависимости амплитуд концентрационных волн, можно видеть, что в условиях, когда $R(\mathbf{k}, T) > 0$, концентрационные неоднородности рассасываются со временем, так как $\bar{c}(\mathbf{k}, t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

¹⁾ При получении формулы (6.43) мы воспользовались правилом перехода от суммирования по волновым векторам квазиконтинуума в первой зоне Бриллюэна к интегрированию по этой зоне:

$$\sum_{\mathbf{k}} (\dots) = V \int_{(3.Б.)} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (\dots).$$

Ситуация коренным образом изменяется, если температура однородного твердого раствора находится ниже температуры спинодали ($T < T_0$). В этом случае $d^2f/d\bar{c}^2 < 0$ и декремент затухания $R(\mathbf{k}, T)$, как это следует из (6.38), становится отрицательным для всех значений волновых векторов \mathbf{k} , расположенных внутри сферы с радиусом k_0 , т. е. для $|\mathbf{k}| < k_0$. Критическое значение k_0 определяется из условия

$$\frac{d^2f}{d\bar{c}^2} + 3k_0^2 = 0,$$

при котором происходит изменение знака декремента затухания (6.38). Напротив, для $|\mathbf{k}| > k_0$, т. е. \mathbf{k} , расположенных вне сферы радиуса k_0 , декремент затухания всегда является положительной величиной. Из выражения (6.34) следует, что в условиях, когда $R(\mathbf{k}) < 0$, концентрационные неоднородности увеличиваются со временем и их амплитуды возрастают по экспоненциальному закону.

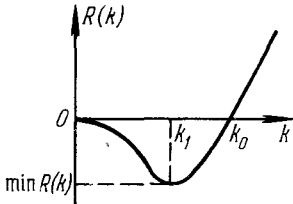


Рис. 18. Зависимость декремента затухания от волнового вектора \mathbf{k} .

Увеличение амплитуд $\tilde{c}(\mathbf{k}, t)$ не может происходить неограниченно. Когда $\tilde{c}(\mathbf{k}, t)$ принимают достаточно большие значения, выражение (6.5) для ΔF , которое было использовано при выводе

зависимости (6.38), перестает быть справедливым: в нем необходимо учитывать кубические члены и члены более высокого порядка по концентрационным неоднородностям. Эти члены ограничивают возрастание со временем амплитуд $\tilde{c}(\mathbf{k}, t)$. Таким образом, выражения (6.34) и (6.38) описывают только начальную стадию спиноподобного распада, когда увеличивающиеся амплитуды концентрационных волн все еще могут считаться малыми.

Особенности временной эволюции амплитуд концентрационных волн для $T < T_0$ достаточно интересны, чтобы на них остановиться более подробно. Если построить график зависимости декремента затухания $R(\mathbf{k})$ (6.38) как функцию волнового вектора \mathbf{k} (см. рис. 18), то он обнаруживает минимум для значений \mathbf{k} , удовлетворяющих соотношению

$$|\mathbf{k}| = k_1 = \sqrt{-\frac{d^2f}{d\bar{c}^2} \cdot \frac{1}{2\beta(\bar{c})}}, \quad (6.45)$$

причем в точке минимума функция $R(\mathbf{k})$ принимает отрицательное значение, равное

$$\min R(k) = R(k_1) = -\frac{D_0\bar{c}(1-\bar{c})v}{\chi T} \left(\frac{d^2f}{d\bar{c}^2}\right)^2 \frac{1}{4\beta(\bar{c})} < 0. \quad (6.46)$$

Следовательно (см. (6.34)), в процессе распада быстрее всех растут

амплитуды тех волн, волновые векторы которых равны k_1 . В изотропных средах эти векторы образуют сферу, имеющую радиус k_1 . Однако изотропные твердые растворы довольно редко встречаются в природе. Если же принять во внимание упругую анизотропию раствора, то это существенно изменяет все приведенные выше выводы.

Каном было показано [33], что в упруго анизотропных твердых растворах потеря устойчивости осуществляется, в первую очередь, в отношении волн, волновые векторы которых лежат на определенных направлениях симметрии. При этом быстрее всех растут амплитуды, отвечающие волновым векторам, лежащим на направлениях симметрии по обе стороны от структурных узлов обратной решетки на расстоянии k_1 от них. Эти волновые векторы образуют звезду, состоящую из нескольких векторов, которую можно обозначить как $\{k_1\}$. В изотропной среде звезда $\{k_1\}$ состоит из бесчисленного множества волновых векторов, образующих сферическую оболочку радиуса k_1 . Абсолютное значение векторов звезды $\{k_1\}$ в анизотропном случае определяется тем же соотношением (6.45), что и в изотропном случае. Разница заключается лишь в том, что для анизотропной среды необходимо учитывать вклад энергии упругих искажений в величину $d^2f/d\bar{c}^2$. В случае изотропных сред вклад упругой энергии в величину $d^2f/d\bar{c}^2$ отсутствует.

Результаты, полученные Каном в [32], противоречат последнему выводу. Согласно Кану, величина $d^2f/d\bar{c}^2$ содержит вклад, обусловленный упругими искажениями, и для изотропной решетки. Этот результат является ошибочным. Не вполне точны и выражения для $d^2f/d\bar{c}^2$, полученные Каном для анизотропного случая [33]. Причины неточностей, о которых идет речь, будут подробно рассмотрены в § 40, когда мы вернемся к вопросу о роли энергии упругих искажений при спинодальном распаде. Следует, однако, отметить, что эти неточности не являются существенными: они не влияют на основные качественные выводы, полученные Каном в теории спинодального распада.

Одним из самых интересных и красивых следствий теории спинодального распада является вывод об образовании макропериодических распределений концентрации (модулированных структур) на промежуточных стадиях распада. Для того чтобы убедиться в том, что модулированные структуры действительно могут образовываться в некоторых условиях, рассмотрим кубический упруго-анизотропный раствор, для которого $c_{11} - c_{12} - 2c_{44} < 0$, где c_{11} , c_{12} , c_{44} — упругие постоянные среды. Звезда $\{k_1\}$ для такого раствора состоит из шести векторов: $\pm (k_1, 0, 0)$; $\pm (0, k_1, 0)$; $\pm (0, 0, k_1)$. Векторы звезды направлены вдоль осей $[100]$, $[010]$, $[001]$ соответственно. Абсолютная величина векторов звезды определяется выражением (6.45). Если в выражении (6.6) можно пренебречь амплитудами остальных волн, растущих более медленно, чем волны с волновыми векторами $\{k_1\}$, то распределение

концентрации примет вид

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^6 \tilde{c}(\mathbf{k}_{1\alpha}, t) \exp(i\mathbf{k}_{1\alpha}\mathbf{r}), \quad (6.47)$$

где суммирование производится по всем шести векторам $\mathbf{k}_{1\alpha}$ звезды $\{\mathbf{k}_1\}$, или же

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = 2\tilde{c}(\mathbf{k}_1, t) [\cos(k_1x + \varphi) + \cos(k_1y + \varphi) + \cos(k_1z + \varphi)], \quad (6.48)$$

если $\tilde{c}(\mathbf{k}_{1\alpha}, t) = c(\mathbf{k}_1, t)$ для всех значений α , φ — некоторая фаза. Величины x, y, z — координаты радиуса-вектора \mathbf{r} в ортогональной системе координат, связанной соответственно с осями [100], [010], [001]. Выражение (6.48) описывает трехмерное пространственное периодическое распределение концентрации. Приведенные соображения были использованы Каном [33] для объяснения существования макропериодических распределений состава (модулированных структур), появляющихся во многих сплавах на ранних стадиях распада.

Широкая распространенность и своеобразие этого явления, занимающего особое место среди явлений, возникающих при фазовых превращениях, делает актуальными поиски его теоретического объяснения. Несмотря на всю привлекательность только что изложенного простого объяснения механизма образования модулированных структур, оно, по-видимому, не может считаться универсальным и пригодным во всех случаях. Дело в том, что при получении периодического распределения (6.48) было сделано одно весьма серьезное допущение: было принято, что в процессе спинодального распада можно пренебречь амплитудами всех волн, кроме волн, которые растут с максимальной скоростью. Если предположить, что амплитуды всех концентрационных волн, относительно которых потеряна устойчивость однородного раствора, могут неограниченно возрастать со временем по закону (6.31), то сделанное допущение оказывается справедливым, и мы действительно приходим к распределению концентраций, имеющему вид (6.48).

Для того чтобы убедиться в этом, необходимо в выражении для фурье-оригинала $\Delta(\mathbf{r}, t)$ функции $\tilde{c}(\mathbf{k}, t)$ перейти к асимптотике больших времен t , используя для этой цели метод перевала. Соответствующая программа вычислений выполнена в Приложении 1.

Существует, однако, опасность, что еще до того, как выражение для $\Delta(\mathbf{r}, t)$ начинает описываться асимптотикой типа (6.48), сами неоднородности $\Delta(\mathbf{r}, t)$ перестают быть малыми. В этом случае мы уже не можем ограничиться линейной аппроксимацией (6.27) кинетических уравнений (6.25): в последних становятся существенными нелинейные члены, которые и будут определять асимптотику больших времен. Асимптотика больших времен для

решения нелинейных уравнений будет существенно отличаться от той, которая была получена из решения (6.31) линеаризованного кинетического уравнения. Таким образом, предположение, согласно которому в выражении для $\Delta(r, t)$ можно сохранить лишь волны, принадлежащие звезде $\{k_1\}$, оказывается несправедливым, и модулированная структура, описываемая выражением (6.48), не может возникнуть.

Из всего вышесказанного следует, что модулированные структуры, описываемые выражением (6.48), могут возникать в особых условиях, на промежуточных стадиях спиноподобного распада, когда асимптотика больших времен достигается при малых значениях неоднородностей $\Delta(r, t)$. Модулированные структуры, образовавшиеся таким образом, обязаны своим происхождением чисто кинетическим эффектам.

При обсуждении кинетики спиноподобного распада подразумевалось, что уравнения (6.25) описывают распад однородного твердого раствора вплоть до достижения им равновесного состояния. Последнее обстоятельство, однако, не представляется таким очевидным. Можно всегда представить себе альтернативный случай, когда в результате распада образуется не равновесное, а промежуточное метастабильное состояние. Если при описании эволюции системы оставаться в рамках приближения кинетических уравнений (6.25) (приближение уравнения диффузии), то при достижении метастабильного состояния дальнейшая эволюция системы прекращается (так как в метастабильном состоянии $\frac{\delta \Delta F}{\delta \Delta(r')} \equiv 0$, то в соответствии с (6.25) скорость процесса $\frac{d\Delta(r)}{dt} \equiv 0$). Как мы уже знаем, метастабильное состояние является относительно устойчивым, и система может выйти из него только флюктуационным путем, преодолев при этом энергетический барьер конечных размеров. Кинетика, осуществляемая в результате флюктуационного преодоления барьеров, имеет качественно иную физическую природу и не описывается уравнениями (6.25). Она требует для своего описания другого математического аппарата.

Таким образом, мы неожиданно сталкиваемся с ситуацией, когда метастабильные состояния, возникающие в процессе распада твердого раствора, выступают в новой и важной роли, в значительной степени определяющей как особенности протекания кинетики распада, так и промежуточные устойчивые состояния, характеризующиеся, в общем случае, неоднородным распределением концентрации.

Вопрос о таких метастабильных состояниях чрезвычайно интересен и заслуживает специального обсуждения. Оно будет проведено в § 8 настоящей главы. Там же будет показано, что распределение концентраций в метастабильных состояниях твердого раствора может иметь прямое отношение к модулированным структурам, наблюдаемым при распаде.

§ 7. Распад метастабильного твердого раствора

В § 5 было показано, что однородный твердый раствор, будучи переохлажденным в область диаграммы равновесия, заключенную между кривой растворимости и спинодальной кривой (см. рис. 16, б), становится метастабильным, т. е. термодинамически устойчивым относительно образования произвольных малых концентрационных неоднородностей и неустойчивым относительно образования равновесной смеси фаз. В этой ситуации (см. § 3) состояние однородного твердого раствора отвечает точке условного минимума на гиперповерхности свободной энергии в многомерном пространстве функций распределения концентрации. Каждая точка этого пространства определяется N координатами, представляющими собой вероятности заполнения соответственно N узлов решетки атомами одного компонента, т. е. определяется конкретной функцией распределения атомов по объему кристалла. Система может выйти из метастабильного состояния в состояние абсолютного минимума свободной энергии, преодолев самый низкий перевал на гиперповерхности свободной энергии, отделяющий оба минимума. Этот перевал является наиболее «доступным» местом, через которое система может выйти из состояния условного минимума в состояние абсолютного минимума с минимальным увеличением свободной энергии.

Так как всякое увеличение свободной энергии может происходить только флюктуационным путем, то система может выйти из однородного (метастабильного) состояния только в результате флюктуационного образования критической концентрационной неоднородности. Последняя описывается распределением концентрации, которому отвечает точка перевала на гиперповерхности свободной энергии в функциональном пространстве функций распределения концентрации. Таким образом, образование критических концентрационных неоднородностей (в дальнейшем мы для простоты будем называть их критическими зародышами новой фазы) является необходимым условием распада метастабильного твердого раствора.

Классический анализ проблемы зарождения (образования зародышей новой фазы) принадлежит Фольмеру [41], Беккеру и Дорингу для реакций пар — жидкость и пар — твердое тело [42] и Борелиусу для реакций в твердом теле [43]. Он заключается в том, что свободная энергия системы приближенно рассматривается в одномерном пространстве размеров зародышей новой фазы. Принимается, что каждый зародыш есть включение новой фазы и обладает всеми макроскопическими свойствами последней. В частности, полное изменение свободной энергии при образовании зародыша описывается двумя членами — объемным и поверхностным. Первый из них пропорционален разности удельных свободных энергий новой и старой фазы и объему зародыша, второй член пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения

и площади поверхности. Таким образом, при анализе изменений свободной энергии в процессе зарождения используются существенно макроскопические параметры — удельная свободная энергия и коэффициент поверхностного натяжения. Такое приближение может быть строго оправдано лишь в том случае, если линейные размеры зародыша много больше, чем толщина поверхностного слоя.

В задаче о зародыше критического размера линейный размер зародыша не является параметром теории. Он сам должен определяться из условия максимума свободной энергии (для неоднородного случая — из условия экстремума в точке перевала). Истинным параметром теории, имеющим размерность длины, является корреляционная длина — характерная длина, на которой осуществляется влияние локальной концентрационной неоднородности на распределение концентрации в ее окрестности. Поэтому как толщина поверхностного слоя, так и сам размер критического зародыша имеют порядок корреляционной длины и, следовательно, соизмеримы друг с другом. Последнее означает, что условия применимости макроскопического приближения не выполняются и, следовательно, классический анализ проблемы зарождения может претендовать только на качественное, но не количественное описание явления. Основные результаты этого анализа приводятся ниже.

Рассмотрим образование малой области новой фазы (зародыша) внутри исходной, матричной фазы. Полное изменение свободной энергии в этом случае будет иметь вид

$$\Delta F = \frac{g}{3} \Delta f R^3 + \frac{\mu}{2} \gamma R^2, \quad (7.1)$$

где g и μ — безразмерные положительные коэффициенты порядка единицы, связанные с формой зародыша, Δf — разность удельных свободных энергий обеих фаз, γ — коэффициент поверхностного натяжения, R — размер зародыша. Первое слагаемое в (7.1) описывает изменение свободной энергии, пропорциональное объему зародыша, второе — изменение свободной энергии, пропорциональное поверхности. Так как $\Delta f < 0$, то зависимость ΔF от размера зародыша R имеет вид, изображенный на рис. 19. Максимальное значение ΔF — работа образования критического зародыша Q — достигается при $R = R_0$, где R_0 определяется соотношением

$$R_0 = \frac{\mu \gamma}{g (-\Delta f)} = \frac{\mu \gamma}{g |\Delta f|}. \quad (7.2)$$

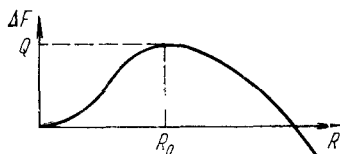


Рис. 19. Изменение свободной энергии при образовании зародыша.

При этом величина Q равна

$$Q = \frac{5}{6} \frac{\mu^3}{g^2} \frac{\gamma^3}{(\Delta f)^2}. \quad (7.3)$$

Из рис. 19 следует, что зародыш, размер которого $R < R_0$, будет рассасываться, так как уменьшение его размера сопровождается уменьшением свободной энергии ΔF . Наоборот, зародыши, размеры которых $R > R_0$, будут расти, так как увеличение R по сравнению с R_0 приводит к уменьшению свободной энергии ΔF . Таким образом, зародыш, имеющий размер R_0 , является зародышем критического размера. Его образование связано с увеличением свободной энергии и поэтому может происходить только флюктуационным путем. Последующее увеличение размеров зародыша может происходить обычным путем в результате диффузионного роста.

Вероятность флюктуационного образования зародыша критического размера может быть вычислена с помощью термодинамической теории флюктуаций. Эта вероятность имеет вид

$$W \sim e^{-\frac{Q}{kT}}. \quad (7.4)$$

Как уже отмечалось, результаты (7.2)–(7.4) носят приближенный характер. Строгий анализ проблемы зарождения требует рассмотрения топологии гиперповерхности $\Delta F = \Delta F(\{c(\mathbf{r})\})$ во всем функциональном пространстве функций распределения концентраций $c(\mathbf{r})$. В такой общей постановке задача определения критического зародыша сводится к задаче определения неоднородного распределения концентрации $c_0(\mathbf{r})$, отвечающего наиболее «низкой» и, следовательно, наиболее «доступной» для системы точке перевала на гиперповерхности $\Delta F = \Delta F(\{c(\mathbf{r})\})$.

Примем, что свободная энергия произвольного распределения концентрации $c(\mathbf{r})$ описывается выражением (6.3). Пусть коэффициент $\beta(c)$ есть константа. Из (6.3) следует, что изменение свободной энергии ΔF за счет образования концентрационных неоднородностей может быть представлено в виде

$$\Delta F(\{c(\mathbf{r})\}) = \int_V \left[\Delta f(c) + \frac{1}{2} \beta (\nabla c)^2 \right] dV, \quad (7.5)$$

где $\Delta f(c) = f(c) - f(\bar{c})$, \bar{c} — средний состав сплава. Таким образом, изменение свободной энергии ΔF , описываемое формулой (7.5), является функционалом относительно функции распределения концентрации.

Как отмечалось в § 6, выражение (6.3) и, следовательно, (7.5) справедливо, если характерные линейные масштабы концентрационной неоднородности много больше, чем радиус действия потенциалов межатомного взаимодействия. В данной задаче характерный масштаб неоднородности имеет порядок корреляционной

длины. В точке перевала, являющейся точкой экстремума свободной энергии, должно выполняться условие

$$\delta \Delta F (\{c(\mathbf{r})\}) = 0. \quad (7.6)$$

Экстремум функционала ΔF определяется на классе функций $c(\mathbf{r})$, удовлетворяющих условию сохранения полного числа атомов данного сорта в объеме кристалла V :

$$\int_V c(\mathbf{r}) dV = V\bar{c}. \quad (7.7)$$

Дополнительное условие (7.7) можно учесть с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. Для этого необходимо заменить уравнение (7.6) уравнением

$$\delta \Phi (\{c(\mathbf{r})\}) = 0, \quad (7.8)$$

где

$$\Phi = \int_V \left[\Delta f(c) + \frac{1}{2} \beta (\nabla c)^2 - \mu c \right] dV \quad (7.9)$$

есть функционал, имеющий смысл термодинамического потенциала системы, μ — неопределенный множитель Лагранжа, играющий роль химического потенциала (он определяется из условия сохранения (7.7)). Уравнение (7.8) можно переписать в форме

$$\delta \Phi = \int_V \left[\frac{d\Delta f}{dc} - \beta \nabla^2 c - \mu \right] \delta c(\mathbf{r}) dV = 0, \quad (7.10)$$

где $\delta c(\mathbf{r})$ — вариация распределения концентрации. Преобразуя предпоследнее слагаемое в (7.10) с помощью теоремы Гаусса и используя в интеграле по поверхности краевое условие $\delta c(\mathbf{r}) = 0$, справедливое на поверхности кристалла, перепишем выражение (7.10) в виде

$$\delta \Phi = \int_V \left[\frac{d\Delta f(c)}{dc} - \beta \nabla^2 c - \mu \right] \delta c(\mathbf{r}) dV = 0. \quad (7.11)$$

Так как вариация $\delta c(\mathbf{r})$ в (7.11) есть произвольная малая функция, то тождественное равенство нулю интеграла возможно лишь в том случае, если равно нулю выражение в квадратных скобках:

$$\frac{d\Delta f}{dc} - \mu - \beta \nabla^2 c = 0. \quad (7.12)$$

С математической точки зрения (7.12) представляет собой уравнение Эйлера вариационной задачи. Все распределения $c(\mathbf{r}) = c_0(\mathbf{r})$, удовлетворяющие уравнению (7.12), отвечают минимумам, максимумам и точкам перевала функционала ΔF при дополнительном условии (7.7) сохранения числа атомов. Для того чтобы определить, какому из трех перечисленных типов экстремумов отвечает то или иное распределение концентрации $c_0(\mathbf{r})$, необходимо

исследовать знак второй вариации ΔF в точке экстремума. Вторая вариация имеет вид квадратичной формы относительно отклонений $\delta c(\mathbf{r})$ от экстремального распределения $c_0(\mathbf{r})$:

$$\delta^2 \Delta F = \delta^2 \Phi = \int_V \delta c(\mathbf{r}) \hat{H} \delta c(\mathbf{r}) dV, \quad (7.13)$$

где

$$\hat{H} = \left[-\beta \nabla^2 + \frac{d^2 \Delta f(c)}{dc^2} \right]_{c=c_0(\mathbf{r})} \quad (7.14)$$

есть дифференциальный оператор.

Если квадратичная форма (7.13) является положительно определенной (это возможно лишь в том случае, если спектр оператора \hat{H} положителен), то любые отклонения $\delta c(\mathbf{r})$ приводят к $\delta^2 \Delta F > 0$, т. е. к возрастанию свободной энергии. Последнее свидетельствует о том, что распределение $c_0(\mathbf{r})$ обеспечивает минимум ΔF . В противоположном случае, когда квадратичная форма (7.13) оказывается отрицательно определенной (спектр оператора отрицателен), любая вариация $\delta c(\mathbf{r})$ экстремального распределения $c_0(\mathbf{r})$ приводит к $\delta^2 \Delta F < 0$, т. е. к уменьшению свободной энергии. Такой экстремум представляет собой максимум. Нас будет интересовать третья возможность, когда спектр оператора \hat{H} содержит как положительные, так и отрицательные собственные значения. В этом случае знак второй вариации $\delta^2 \Delta F$ зависит от выбора вариации $\delta c(\mathbf{r})$, т. е. от направления в функциональном пространстве, в котором происходит отклонение фигуративной точки, характеризующей состояние системы, от точки экстремума. Эта ситуация является типичной для экстремумов типа седловой точки.

Приведенное рассуждение показывает, что определение типа экстремумов свободной энергии сводится к исследованию спектра оператора \hat{H} . Этот спектр — набор собственных значений ϵ оператора \hat{H} — может быть найден из уравнения

$$\hat{H} \widetilde{\delta c}(\mathbf{r}) = \left[-\beta \nabla^2 + \frac{d^2 \Delta f(c)}{dc^2} \right]_{c=c_0(\mathbf{r})} \widetilde{\delta c}(\mathbf{r}) = \epsilon \widetilde{\delta c}(\mathbf{r}), \quad (7.15)$$

где $\widetilde{\delta c}(\mathbf{r})$ есть собственная функция оператора \hat{H} . Уравнение (7.15) должно быть дополнено краевыми условиями. Так как любая вариация $\delta c(\mathbf{r})$ равна нулю на границе кристалла, то

$$(\widetilde{\delta c}(\mathbf{r}_s))_s \equiv 0. \quad (7.16)$$

Отсутствие диффузионного потока $\mathbf{j} \sim \nabla c$ через внешнюю границу кристалла дает второе краевое условие:

$$\left(\mathbf{n}, \frac{\partial \widetilde{\delta c}(\mathbf{r}_s)}{\partial \mathbf{r}_s} \right)_s \equiv 0, \quad (7.17)$$

где n — единичный вектор нормали к внешней поверхности кристалла, \mathbf{r}_s — радиус-вектор внешней поверхности кристалла.

Интересно обратить внимание на следующее обстоятельство. Уравнение (7.15) имеет вид уравнения Шредингера для частицы во внешнем поле

$$U(\mathbf{r}) = \left(\frac{d^2 \Delta f(c)}{dc^2} \right)_{c=c_0(\mathbf{r})}. \quad (7.18)$$

При этом собственные значения ϵ и собственные функции $\tilde{\delta}_\epsilon(\mathbf{r})$ уравнения (7.15) играют роль собственных значений энергии частицы и ее волновых функций соответственно. Для того чтобы установить, содержит ли спектр уравнения (7.15) отрицательные значения, достаточно выяснить знак минимального собственного значения ϵ_0 . Если $\epsilon_0 < 0$, то исследуемое распределение $c_0(\mathbf{r})$ обеспечивает экстремум свободной энергии типа седловой точки или максимума.

При исследовании вопроса о критическом зародыше новой фазы для нас представляет интерес только распределение $c_0(\mathbf{r})$, отвечающее той седловой точке на гиперповерхности $\Delta F = \Delta F(\{c(\mathbf{r})\})$, для которой свободная энергия ΔF принимает наименьшее значение. Исходя из этого, можно утверждать, что распределение $c_0(\mathbf{r})$, отвечающее критическому зародышу, описывает локальную концентрационную неоднородность. В самом деле, если бы концентрационная неоднородность $c_0(\mathbf{r})$ захватывала весь кристалл, то ее образование сопровождалось бы макроскопическим увеличением свободной энергии, пропорциональным объему этого кристалла. Такой процесс невозможен в силу второго принципа термодинамики (любой самопроизвольный процесс, протекающий в макроскопической системе, идет с уменьшением свободной энергии).

В рассматриваемом нами изотропном случае локальная неоднородность должна быть сферически симметричной, $c_0(\mathbf{r}) = c_0(|\mathbf{r}|)$. Следовательно, сферически симметричным должен быть «потенциал»

$$U(\mathbf{r}) = \left(\frac{d^2 \Delta f(c)}{dc^2} \right)_{c=c_0(|\mathbf{r}|)}.$$

В сферически симметричном случае решения уравнения (7.15) могут быть представлены в виде произведения радиальных и угловых функций. Переход от уравнения (7.15) к уравнению для радиальной собственной функции в точности повторяет соответствующий переход в уравнении Шредингера для движения частицы в сферически симметричном внешнем поле (см., например, [44]). При этом уравнение для радиальной части собственной функции уравнения (7.15) имеет вид, полностью идентичный уравнению для радиальной части волновой функции частицы в сферически симметричном внешнем поле:

$$\left[-\beta \frac{d^2}{dr^2} + \beta \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - \epsilon_n \right] r R_n(r) = 0, \quad (7.19)$$

где «потенциал» $U(r)$ определяется выражением (7.18), $R_n(r)$ — «волновая функция», $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ — главные «квантовые» числа, l — «азимутальные» числа ($n \geq l(l+1)$), ϵ_n — спектр уравнения (7.15). Пользуясь результатами, хорошо известными в квантовой механике, мы можем утверждать, что собственные значения ϵ_n увеличиваются по мере увеличения главного «квантового» числа n . Спектр ϵ_n ограничен снизу и неограничен сверху (всегда существуют такие n , для которых ϵ_n принимает положительные значения). Последнее означает, что рассматриваемая функция $c_0(r)$ обеспечивает либо минимум ΔF (если $\epsilon_0 > 0$ и, следовательно, все собственные значения ϵ_n положительны), либо экстремум ΔF , отвечающий точке перевала (если $\epsilon_0 < 0$ и, следовательно, спектр ϵ_n содержит как положительные, так и отрицательные значения).

Для того чтобы установить знак ϵ_0 , продифференцируем уравнение (7.12), которому удовлетворяет функция $c_0(|r|)$, по r . Получим:

$$\left[-3 \frac{d^2}{dr^2} + \left(\frac{d^2 \Delta f}{dc^2} \right)_{c=c_0(r)} \right] \frac{dc_0(r)}{dr} = 0. \quad (7.20)$$

Сравнив (7.20) и (7.19) при значении «азимутального» числа $l = 0$, видим, что

$$\frac{dc_0(r)}{dr} = rR_{n_0}(r), \quad (7.21)$$

где $rR_{n_0}(r)$ — собственная функция уравнения (7.19), отвечающая собственному значению $\epsilon_{n_0} = 0$. Для того чтобы определить главное «квантовое» число n_0 , фигурирующее в (7.21), воспользуемся осцилляционной теоремой Штурма, согласно которой функция $rR_{n_0}(r)$, отвечающая по величине $(n_0 + 1)$ -му собственному значению ϵ_{n_0} , обращается в нуль n_0 раз. Из геометрических соображений следует, что любая функция $c = c_0(r)$, стремящаяся при больших r к константе, обязательно имеет один или несколько экстремумов. Это значит, что функция $dc_0(r)/dr$ и, следовательно, равная ей функция $rR_{n_0}(r)$ (см. уравнение (7.21)) обращается в нуль один или несколько раз. Поэтому $n_0 \geq 1$. Принимая во внимание последнее обстоятельство, а также то, что собственное значение ϵ_n монотонно возрастает по мере увеличения главного «квантового» числа n , приходим к неравенству

$$\epsilon_0 < \epsilon_{n_0} = 0. \quad (7.22)$$

Неравенство (7.22) означает, что, если уравнение (7.12) имеет решение $c = c_0(r)$, описывающее сферически симметричную локальную концентрационную неоднородность, то эта неоднородность отвечает точке перевала на гиперповерхности свободной энергии $\Delta F = \Delta F(\{c\})$, а само распределение концентрации $c_0(r)$ является критическим зародышем.

Интересующее нас решение уравнения (7.12) — функция $c_0(r)$, описывающая распределение концентрации в критическом зародыше, — может быть получено в аналитическом виде. Для этого надо принять, что функция $\Delta f(c)$ описывается с помощью двух парабол [45] (см. рис. 20):

$$\Delta f(c) = \begin{cases} 1/2 \alpha_1 (c - \bar{c})(c + \bar{c} - 2c_{01}) & \text{при } c < c^*, \\ 1/2 \alpha_2 (c - \bar{c})(c + \bar{c} - 2c_{02}) & \text{при } c > c^*, \end{cases} \quad (7.23)$$

где \bar{c} — средний состав сплава, c_{01} , c_{02} , α_1 и α_2 — параметры, определяющие вид функции $\Delta f(c)$ ¹⁾. Граничная концентрация определяется из условия пересечения двух парабол (7.23):

$$\alpha_1 (c^* + \bar{c} - 2c_{01}) = \alpha_2 (c^* + \bar{c} - 2c_{02}). \quad (7.24)$$

В рассматриваемом здесь сферически симметричном случае уравнение (7.12) упрощается и приобретает вид

$$-\beta \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rc_0(r)) + \frac{d\Delta f(c_0(r))}{dc_0(r)} - \mu = 0. \quad (7.25)$$

Подставляя (7.23) в (7.25), получим систему двух уравнений:

$$-\beta \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rc_0(r)) + \alpha_1 (c_0(r) - c_{01}) - \mu = 0 \quad \text{при } c_0(r) < c^*; \quad (7.26a)$$

$$-\beta \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rc_0(r)) + \alpha_2 (c_0(r) - c_{02}) - \mu = 0 \quad \text{при } c_0(r) > c^*. \quad (7.26b)$$

Граничные условия для системы уравнений (7.26a, б) имеют вид

$$c_0(r) \rightarrow \bar{c} \quad \text{при } r \rightarrow \infty; \quad c_0(r) \rightarrow \text{const} \quad \text{при } r \rightarrow 0. \quad (7.27)$$

Краевые условия (7.27) следует также дополнить условием непрерывности функций $c_0(r)$ и $dc_0(r)/dr$ во всех точках, в том числе и на поверхности $c_0(r) = c^*$.

Решение системы уравнений (7.26a, б) имеет вид

$$c_0(r) = \begin{cases} \frac{(c^* - \bar{c}) r_0}{r} \exp(-\kappa_1(r - r_0)) + \bar{c} & \text{при } r > r_0, \\ \frac{(c^* - \bar{c}_2) r_0}{\text{sh}(\kappa_2 r_0)} \cdot \frac{\text{sh}(\kappa_2 r)}{r} + \bar{c}_2 & \text{при } r < r_0, \end{cases} \quad (7.28)$$

где

$$\bar{c}_2 = \bar{c} + \alpha_2 c_{02} - \alpha_1 c_{01}, \quad \kappa_1 = \sqrt{\alpha_1/\beta}, \quad \kappa_2 = \sqrt{\alpha_2/\beta}.$$

¹⁾ Аналитическое решение уравнения (7.12) можно получить и при более точных аппроксимациях функции $\Delta f(c)$ с помощью нескольких парабол.

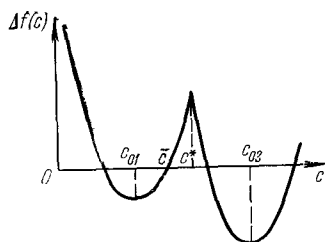


Рис. 20. Аппроксимация свободной энергии распадающегося твердого раствора двумя параблами.

Радиус r_0 определяется из условия $c_0(r_0) = c^*$. Он может служить размером критического зародыша (при $r < r_0$ имеем $c_0(r) > c^*$, при $r > r_0$ имеем $c_0(r) < c^*$). Выражение для радиуса r_0 следует из условия непрерывности функции $dc_0(r)/dr$ на сфере радиуса r_0 :

$$\frac{c^* - \bar{c}_2}{c^* - \bar{c}} = \frac{\kappa_1 r_0 + 1}{1 - \kappa_2 r_0 \operatorname{cth}(\kappa_2 r_0)}. \quad (7.29)$$

Распределение концентрации в критическом зародыше, которое описывается функцией $c_0(r)$, определенной в (7.28), имеет вид, изображенный на рис. 21. Оно существенно отличается от распределения, которое обычно приписывается зародышу в классической теории зарождения (распределение, имеющее вид прямоугольной ступеньки). Истинное распределение концентрации описывается плавной колоколообразной кривой. Максимальное значение концентрации $c_0(r)$ при $r = 0$ отличается от равновесного значения концентрации в выделяющейся фазе.

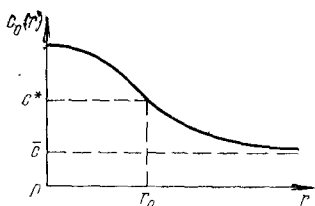


Рис. 21. Распределение концентрации в критическом зародыше.

Оно определяется соотношением

$$c_{\max} = c_0(0) = \frac{(c^* - \bar{c}_2) \kappa_2 r_0}{\operatorname{sh}(\kappa_2 r_0)} + \bar{c}_2, \quad (7.30)$$

следующим из выражения (7.28), если положить в последнем $r = 0$.

§ 8. О возможности образования метастабильных периодических распределений концентрации [46]

Как отмечалось в начале предыдущего параграфа, любое состояние твердого раствора удобно описать с помощью геометрических представлений, согласно которым каждому распределению концентрации $c(r)$ отвечает определенная фигуративная точка в обобщенном фазовом пространстве функций распределения и соответствующая ей свободная энергия (6.3). Пользуясь геометрическим языком, можно описать процесс распада однородного метастабильного твердого раствора с помощью траектории в фазовом пространстве. Эта траектория начинается в фигуративной точке, описывающей однородное метастабильное состояние раствора, и кончается в точке, описывающей двухфазное равновесное состояние. Последнее отвечает абсолютному минимуму свободной энергии. Всем остальным точкам этой траектории соответствуют распределения концентрации на промежуточных стадиях распада. Конкретный вид траектории зависит от кинетики процесса распада.

В частности, можно легко представить себе ситуацию, когда траектория, описывающая распад твердого раствора, проходит через точки фазового пространства, отвечающие условным минимумам свободной энергии. Соответствующие этим точкам распределения концентрации являются метастабильными. Они могут существовать сравнительно длительное время, так как система может выйти из условного минимума свободной энергии только флюктуационным путем. При этом она должна преодолеть барьер (перевал на гиперповерхности свободной энергии), отделяющий метастабильное состояние от других состояний, обладающих более низкими значениями свободной энергии. Таким образом, метастабильные состояния, возникающие на промежуточных стадиях распада, представляются весьма интересным объектом исследования. Вопрос о распределении концентрации в таких состояниях будет рассмотрен ниже.

Следуя работе [46], будем рассматривать только те метастабильные состояния, которые описываются одномерными распределениями концентрации. В гл. V, в частности, будет показано, что одномерные распределения концентрации являются энергетически более выгодными, чем неоднородные распределения. Дело здесь заключается в том, что образование одномерных распределений в направлении наиболее «мягкого» модуля упругости связано с минимальным проигрышем в энергии внутренних напряжений, возникающих за счет неоднородного распределения концентрации.

Распределения концентрации в метастабильных состояниях отвечают экстремумам свободной энергии и, следовательно, должны удовлетворять уравнению (7.12). Для одномерного случая уравнение (7.12) можно переписать в виде

$$\beta \frac{d^2c}{dx^2} = \frac{df(c)}{dc} - \mu. \quad (8.1)$$

Оно имеет ту же форму, что и уравнение движения классического нелинейного осциллятора: величины x , c , β играют роль времени, координаты и массы осциллятора соответственно, величина $\left(-\frac{df(c)}{dc} + \mu\right)$ — роль возвращающей силы. Интеграл движения уравнения (8.1), являющийся аналогом полной энергии осциллятора, имеет вид

$$E = - \left[\frac{p^2}{2\beta} - f(c) + \mu c \right], \quad \text{где } p = \beta \frac{dc}{dx}. \quad (8.2)$$

Плотность термодинамического потенциала $f(c) - \mu c$ в двухфазной области имеет два минимума (о свойствах функции $f(c)$ в двухфазной области см. § 5). Значения функции $f(c) - \mu c$ для обоих минимумов равны, если сплав находится в равновесном состоянии (рис. 22, а). Из этого, в частности, следуют условия

двухфазного равновесия (5.1). В неравновесном состоянии переохлажденного однородного раствора оба минимума не равны друг другу (рис. 23, а).

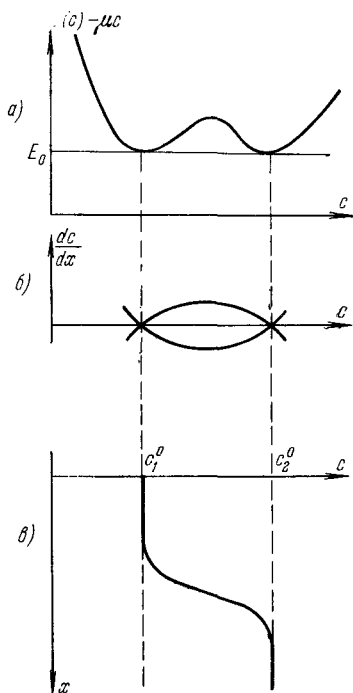


Рис. 22. Формирование равновесного распределения концентрации в двухфазном состоянии. а) Зависимость термодинамического потенциала от состава. б) Фазовая траектория, отвечающая равновесному распределению концентрации. в) Равновесное распределение концентрации в двухфазном состоянии.

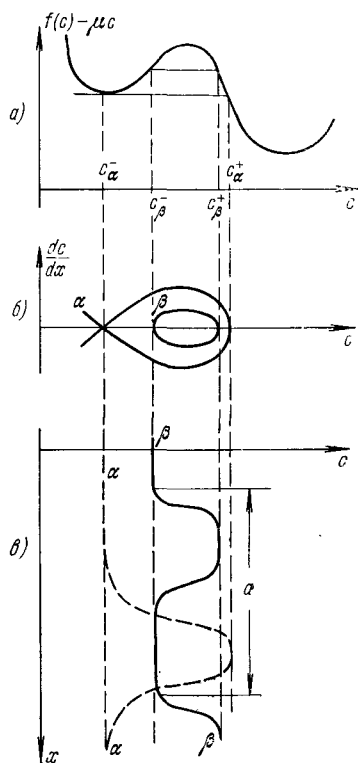


Рис. 23. Формирование одномерного зародыша новой фазы и периодических распределений концентрации. а) Зависимость термодинамического потенциала от состава. б) Фазовые траектории, отвечающие одномерному зародышу новой фазы (случай α) и периодическому распределению концентрации (случай β). в) Кривая α описывает распределение концентрации в критическом зародыше, кривая β — в периодическом распределении концентрации.

Отмеченные свойства функции $f(c) - \mu c$ позволяют проанализировать решения уравнения

$$p = \beta \frac{dc}{dx} = \sqrt{2\beta(-E + f(c) - \mu c)}, \quad (8.3)$$

следующего из (8.2). Решения уравнения (8.3) имеют вид

$$x - x_0 = \beta \int \frac{dc}{\sqrt{2\beta(-E + f(c) - \mu c)}} , \quad (8.4)$$

где x_0 — постоянная интегрирования, играющая роль начала отсчета.

Все решения уравнения (8.3) зависят от двух параметров — химического потенциала μ и интеграла движения E . Параметр μ можно выразить через среднюю концентрацию в сплаве с помощью уравнения сохранения числа атомов (7.7). В одномерном случае оно имеет вид

$$\lim \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} c_0(x, \mu, E) dx = \bar{c} , \quad (8.5)$$

где L — размер кристалла в направлении оси x , $c_0(x, \mu, E)$ — решение уравнения (8.3). Уравнение (8.5) позволяет определить функцию $\mu = \mu(E, \bar{c})$ и, следовательно, записать решение уравнения (8.3) в форме $c_0(x) = c_0(x; \bar{c}, E)$. Каждому решению уравнения (8.3), таким образом, отвечает некоторое стационарное состояние системы. Анализ уравнения (8.3), проводимый методом фазовых траекторий, показывает, что существуют три типа решения. В случае β (см. рис. 23, б и в) решение уравнения (8.3) — функция $c_0(x)$ — является периодической функцией координат x . Период распределения a определяется из уравнения (8.4):

$$a = \oint \frac{\beta dc}{\sqrt{2\beta(-E + f(c) - \mu c)}} = 2 \int_{\bar{c}_\beta}^{+\bar{c}_\beta} \frac{\beta dc}{\sqrt{2\beta(-E + f(c) - \mu c)}} . \quad (8.6)$$

Случай α отвечает ситуации одномерного критического зародыша. Доказательство этого утверждения может быть получено тем же методом, что и соответствующее доказательство в предыдущем параграфе.

Наконец, третий случай, изображенный на рис. 22, в, описывает две равновесные фазы и разделяющий их пограничный слой. Такое распределение концентрации отвечает равновесному состоянию системы. Для того чтобы убедиться в этом, докажем, что термодинамический потенциал (7.9) принимает минимальное значение $\Phi = \Phi_{\min}$ при распределении концентрации, изображенном на рис. 22, в.

Чтобы вычислить термодинамический потенциал Φ любого экстремального распределения концентрации, удовлетворяющего уравнению (8.1), необходимо с помощью (8.3) исключить $f(c)$ в выражении (7.9) и учесть одномерный характер распределения $c(x)$.

При этом получим:

$$\Phi = V \left(E + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{p^2 dx}{\beta} \right). \quad (8.7)$$

Из выражения (8.7) следует, что термодинамический потенциал Φ принимает минимальное значение, если одновременно выполняются два условия: 1) E принимает наименьшее возможное значение, равное E_0 , и 2) второе слагаемое в (8.7), которое, по определению, является положительной величиной, стремится к нулю при $L \rightarrow \infty$. Из (8.2) следует, что

$$E \geq f(c) - \mu c. \quad (8.8)$$

Следовательно, минимальное значение E есть $E_0 = [f(c) - \mu c]_{\min}$, т. е. равно минимальному значению плотности термодинамического потенциала $f(c) - \mu c$. При $E = E_0$ распределение концентрации $c(x) = c_0(x; \bar{c}, E_0)$ имеет вид, изображенный на рис. 22, в. Распределение $c_0(x; \bar{c}, E_0)$ зависит от координат только в пределах переходного слоя между двумя фазами. Поэтому интеграл во втором слагаемом в (8.7) имеет порядок

$$\int_{-L/2}^{L/2} \frac{p^2 dx}{\beta} = \int \frac{1}{\beta} \left(\beta \frac{dc_0(x)}{dx} \right)^2 dx \sim D,$$

где D — толщина переходного слоя между фазами, а само второе слагаемое, следовательно, стремится к нулю при $L \rightarrow \infty$. Таким образом, оказываются выполненными оба условия, которые необходимы для того, чтобы функция $c(x) = c_0(x; \bar{c}, E_0)$ обеспечивала абсолютный минимум термодинамического потенциала Φ . Минимальное значение термодинамического потенциала равно

$$\Phi_{\min} = E_0 V = \min [f(c) - \mu c] \cdot V. \quad (8.9)$$

Второе слагаемое в (8.7),

$$E_s = S \int_{-L/2}^{L/2} \frac{p^2 dx}{\beta}, \quad (8.10)$$

пропорционально площади межфазной границы $S = V/L$ и поэтому описывает поверхностную энергию. Мы не учли его в (8.9), так как поверхностная энергия дает асимптотически малый вклад по сравнению с объемной энергией. Формулу (8.10) для поверхностной энергии можно переписать в более удобной форме:

$$\gamma = \frac{E_s}{S} = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{p^2 dx}{\beta} = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{p^2 dc}{\beta \frac{dc}{dx}} = \int_{\bar{c}_0^-}^{\bar{c}_0^+} p dc = \int_{\bar{c}_0^-}^{\bar{c}_0^+} \sqrt{2\beta(-E_0 + f(c) - \mu c)} dc, \quad (8.11)$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения.

Мы приходим к выводу, что ни распределение, изображенное на рис. 23, *в* (случай α), ни распределение, изображенное на рис. 22, *в*, не могут описывать метастабильные состояния сплава (первое описывает седловое состояние, второе — состояние абсолютного минимума свободной энергии). Следовательно, метастабильные состояния могут быть связаны только с периодическими распределениями $c_0(x; \bar{c}, E)$, изображенными на рис. 23, *в* (случай β) и являющимися решениями уравнения (8.3).

В предыдущем параграфе было показано, что распределение концентрации $c(x)$ обеспечивает условный минимум свободной энергии или термодинамического потенциала, если квадратичная форма (7.13) положительно определена. В одномерном случае уравнение (7.13) можно переписать в форме

$$\delta^2 F = \delta^2 \Phi = S \int_{-L/2}^{L/2} \delta c(x) \hat{H} \delta c(x) dx, \quad (8.12)$$

где

$$\hat{H} = -\beta \frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{d^2 f(c)}{dc^2} \right)_{c=c_0(x; \bar{c}, E)}. \quad (8.13)$$

Произвольную вариацию $\delta c(x)$ можно всегда разложить в ряд по собственным функциям $\psi_n(x)$ оператора \hat{H} , так как собственные функции эрмитового оператора образуют полную систему ортонормированных функций:

$$\delta c(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \psi_n(x), \quad (8.14)$$

где n — номер собственного значения, A_n — коэффициент разложения. Подставляя (8.14) в (8.12) и используя условие ортонормированности

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_n(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm}, \quad (8.15)$$

а также определение собственного значения оператора \hat{H}

$$\hat{H} \psi_n = \varepsilon_n \psi_n, \quad (8.16)$$

получим:

$$\delta^2 F = S \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n |A_n|^2. \quad (8.17)$$

Так как уравнение (8.16) по форме совпадает с одномерным уравнением Шредингера для частицы во внешнем поле, то из общих теорем квантовой механики следует, что $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ и ε_n есть возрастающая функция аргумента n . Коэффициенты A_n в разложении (8.14) не могут быть произвольными. Они должны удовлетворять соотношению

$$\int_{-L/2}^{L/2} \delta c(x) dx = \sum_{n=0}^{\infty} A_n a_n = 0, \quad (8.18)$$

где

$$a_n = \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n(x) dx, \quad (8.19)$$

следующему из условия сохранения числа атомов в кристалле (7.71).

Для того чтобы установить знак квадратичной формы (8.17), необходимо найти минимум $\delta^2 F$ при дополнительном условии (8.18). Если $\min(\delta^2 F) > 0$, то квадратичная форма (8.17) всегда положительна и, следовательно, периодическое распределение $c(x) = c_0(x, \bar{c}; E)$ является метастабильным. Минимум квадратичной формы (8.17) при дополнительном условии (8.18) можно найти методом неопределенных множителей Лагранжа. Для этого необходимо минимизировать по A_n выражение

$$\Gamma = S \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n A_n^2 - \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n A_n. \quad (8.20)$$

В результате получим:

$$A_n = \frac{\lambda}{S} \frac{a_n}{\epsilon_n}. \quad (8.21)$$

Подставляя (8.21) в (8.17), перепишем последнее в виде

$$\min(\delta^2 F) = \frac{\lambda^2}{S} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n^2}{\epsilon_n} = \frac{\lambda^2}{S} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left| \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n(x) dx \right|^2}{\epsilon_n}. \quad (8.22)$$

Таким образом, вопрос о типе экстремума, отвечающего функции $c_0(x; \bar{c}, E)$, сводится к вопросу о знаке суммы в (8.22). Интересно отметить, что сумма в (8.22) может быть выражена через функцию Грина, удовлетворяющую операторному уравнению

$$\hat{H}\hat{G} = \hat{I}, \quad (8.23)$$

где \hat{H} — оператор (8.13), \hat{G} — функция Грина в операторном представлении, \hat{I} — единичный оператор, матричные элементы которого есть дельта-функция Дирака. Билинейное разложение функции Грина уравнения (8.23) всегда может быть представлено в виде

$$G(x, x') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\psi_n(x) \psi_n^*(x')}{\epsilon_n}, \quad (8.24)$$

где $G(x, x')$ — матричные элементы оператора G в x -представлении. Интересно отметить нас сумму в (8.22) можно выразить через функцию Грина (8.24) уравнения (8.23). Для этого необходимо проинтегрировать уравнение (8.24) по x и x' . В результате получим:

$$g = \iint_{-L/2}^{L/2} dx' dx G(x, x') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left| \int \psi_n(x) dx \right|^2}{\epsilon_n}. \quad (8.25)$$

Из предыдущего следует, что при $g > 0$ возникает метастабильное состояние системы, при $g < 0$ — нестабильное состояние, отвечающее седловой точке на гиперповерхности $\Delta F = \Delta F(\{c(x)\})$. Ниже мы рассмотрим конкретный пример, когда вычисление величины g может быть проведено в явном виде.

Примем для свободной энергии системы выражение (7.23). При этом положим $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$. Тогда «потенциал», фигурирующий в «гамильтониане» (8.13), будет иметь вид:

$$U = \left(\frac{d^2 \Delta f}{dc^2} \right)_{c=c_0(x)} = \alpha - \alpha (c_{02} - c_{01}) \delta (c_0(x) - c^*). \quad (8.26)$$

Периодическая функция $c = c_0(x)$ изображена на рис. 24, а. Она принимает значения $c_0(x) = c^*$ в точках, имеющих координаты

$$x_m^{(1)} = ma, \quad x_m^{(2)} = ma + h \quad (8.27)$$

(см. рис. 24, а), где a -- период распределения концентрации, m -- любое

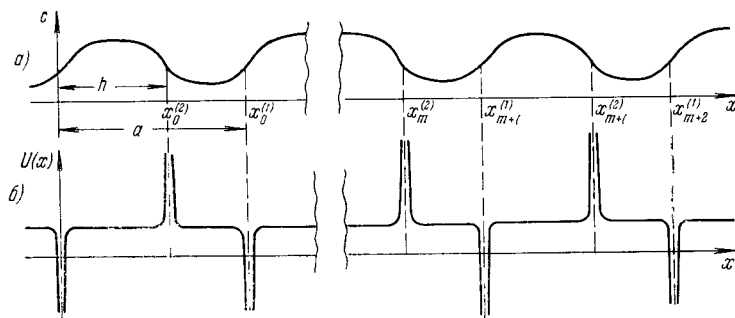


Рис. 24. а) Периодическое распределение концентрации. б) Зависимость от координат эффективного «потенциала» $U(x)$ (8.26).

целое число, h -- расстояние между двумя соседними точками, в которых $c(x) = c^*$. Учитывая в (8.26) определения (8.27), можно, без потери общности, представить потенциал (8.26) в виде:

$$U(x) = \left(\frac{d^2 \Delta f(c)}{dc^2} \right)_{c=c_0(x)} = \\ = \alpha - \alpha (c_{02} - c_{01}) \left| \left(\frac{dc_0(x)}{dx} \right)_{c_0(x)=c^*} \right|^{-1} \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\delta(x - ma) - \delta(x - ma - h)]. \quad (8.28)$$

На самом деле истинные пределы суммирования в (8.28) есть $\pm L/a$, однако в рассматриваемом нами асимптотическом предельном случае $L/a \rightarrow \infty$ они могут быть заменены пределами $\pm \infty$.

Из (8.3) следует, что

$$\left(\frac{dc_0(x)}{dx} \right)_{c_0(x)=c^*} = \left(\frac{dc}{dx} \right)_{c=c^*} = \frac{p}{\beta} = \frac{1}{\beta} \sqrt{2\beta [-E - \mu c^* + \Delta f(c^*)]}. \quad (8.29)$$

Подставляя в (8.29) выражение (7.23) при $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, получим:

$$\left(\frac{dc_0(x)}{dx} \right)_{c_0(x)=c^*} = \sqrt{\frac{2}{\beta} \left[-E - \mu c^* + \frac{1}{2} \alpha (c^* - \bar{c})(c^* + \bar{c} - 2c_{01}) \right]}. \quad (8.30)$$

Перепишем выражение (8.28) для «потенциала» U :

$$U(x) = \alpha - b \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\delta(x - ma) - \delta(x - ma - h)], \quad (8.31)$$

где константа b в соответствии с (8.30) равна

$$b = \alpha (c_{02} - c_{01}) \left\{ \frac{2}{\beta} \left[-E - \mu c^* + \frac{1}{2} \alpha (c^* - \bar{c}) (c^* + \bar{c} - 2c_{01}) \right] \right\}^{-1/2}. \quad (8.32)$$

Принимая во внимание выражение (8.31), можно представить «гамильтониан» (8.13) в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (8.33)$$

где

$$\hat{H}_0 = -\beta \frac{d^2}{dx^2} + \alpha, \quad (8.34)$$

$$(\hat{V})_{xx'} = -b \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\delta(x - ma) - \delta(x - ma - h)] \delta(x - x'). \quad (8.35)$$

Интересно обратить внимание, что по форме он почти совпадает с гамильтонианом в модели Кронига — Пенни [47]. Умножая операторное уравнение

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{G} = \hat{I} \quad (8.36)$$

для функции Грина \hat{G} на невозмущенную функцию Грина \hat{G}_0 , удовлетворяющую равенству

$$\hat{G}_0 \hat{H} = 1, \quad (8.37)$$

получим:

$$\hat{G} = \hat{G}_0 - \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}. \quad (8.38)$$

Уравнение (8.38) обычно называют уравнением Дайсона. В x -представлении уравнение Дайсона (8.38) имеет вид

$$G(x, x') = G_0(x - x') - \iint_{-L/2}^{L/2} dx'' dx''' G_0(x - x'') V(x'', x''') G(x''', x'). \quad (8.39)$$

Подставляя в (8.39) выражение для «возмущения» (8.35), получим:

$$G(x, x') = G_0(x - x') + b \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(x - ma) G(ma, x') - b \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(x - ma - h) G(ma + h, x'). \quad (8.40)$$

Введем следующие определения:

$$g_0 = \int_{-L/2}^{L/2} G_0(x) dx; \quad (8.41)$$

$$g_{01} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(ma), \quad g_{02} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(ma + h); \quad (8.42)$$

$$g_1 = \int_{-L/2}^{L/2} dx' \sum_{m=-\infty}^{\infty} G(ma, x'), \quad g_2 = \int_{-L/2}^{L/2} dx' \sum_{m=-\infty}^{\infty} G(ma + h, x'). \quad (8.43)$$

Интегрируя уравнение (8.40) по x и x' в интервале $[-L/2, L/2]$ и учитывая определения (8.25), (8.41) — (8.43), получим:

$$g = Lg_0 + bg_0g_1 - bg_0g_2. \quad (8.44)$$

Полагая в уравнении Дайсона (8.40) $x = na$ и $x = na + h$, где n — произвольное целое число, перепишем его в виде:

$$G(na, x') = G_0(na - x') + b \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(na - ma) G(ma, x') - \\ - b \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(na - ma - h) G(ma + h, x'); \quad (8.45a)$$

$$G(na + h, x') = G_0(na + h - x') + b \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(na + h - ma) G(ma, x') - \\ - b \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_0(na - ma) G(ma + h, x'). \quad (8.45b)$$

Произведем интегрирование по x' и суммирование от $-L/2a$ до $+L/2a$ уравнений (8.45a) и (8.45b). При этом получим два уравнения:

$$g_1 = \frac{L}{a} g_0 + bg_{01}g_1 - bg_{02}g_2, \quad g_2 = \frac{L}{a} g_0 + bg_{02}g_1 - bg_{01}g_2, \quad (8.46)$$

где g_0, g_{01}, g_{02}, g_1 и g_2 определены в (8.41) — (8.43). Система уравнений (8.46) имеет решения:

$$g_1 = \frac{L}{a} g_0 \frac{1 + b(g_{01} - g_{02})}{1 - b^2(g_{01}^2 - g_{02}^2)}, \quad g_2 = \frac{L}{a} g_0 \frac{1 - b(g_{01} - g_{02})}{1 - b^2(g_{01}^2 - g_{02}^2)}. \quad (8.47)$$

Подставляя (8.47) в (8.44), получим:

$$g = Lg_0 \left[1 + \frac{2b^2}{a} g_0 \frac{g_{01} - g_{02}}{1 - b^2(g_{01}^2 - g_{02}^2)} \right]. \quad (8.48)$$

Из определения невозмущенной функции Грина

$$\left[-\beta \frac{d^2}{dx^2} + \alpha \right] G_0(x - x') = \delta(x - x')$$

следует, что

$$\tilde{G}_0(k) = \int_{-\infty}^{\infty} G_0(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{\beta k^2 + \alpha}. \quad (8.49)$$

Полагая в (8.49) $k = 0$, получим:

$$g_0 = \tilde{G}_0(0) = 1/\alpha. \quad (8.50)$$

Воспользовавшись выражением (8.49) для фурье-образа невозмущенной функции Грина $G_0(x)$, представим выражения (8.42) в виде ряда по «векторам

обратной решетки» $k_p = (2\pi/a)p$ ($p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$) периодического распределения концентрации $c = c_0(x)$:

$$g_{01} = \frac{1}{a} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\beta \left(\frac{2\pi}{a} p \right)^2 + \alpha} = \frac{1}{2\sqrt{\alpha\beta}} \operatorname{cth} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} a, \quad (8.51)$$

$$g_{02} = \frac{1}{a} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \frac{\cos \frac{2\pi}{a} ph}{\beta \left(\frac{2\pi}{a} p \right)^2 + \alpha} = \frac{1}{2\sqrt{\alpha\beta}} \frac{\operatorname{ch} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} (a-2h)}{\operatorname{sh} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} a}.$$

Подставляя (8.51) в (8.44), получим окончательное явное выражение для величины g :

$$g = \frac{L}{\alpha} \left\{ 1 + \frac{b^2}{\alpha \alpha^2 \beta^2} \cdot \frac{\operatorname{cth} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} a - \frac{\operatorname{ch} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} (a-2h)}{\operatorname{sh} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} a}}{1 - \frac{b^2}{4\gamma\beta} \left[\operatorname{cth}^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} a - \frac{\operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} (a-2h)}{\operatorname{sh}^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} a} \right]} \right\}. \quad (8.52)$$

Из выражения (8.52) следует, что в зависимости от периода a исследуемого распределения концентрации $c = c_0(x)$ величина g может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Последнее показывает, что периодические распределения концентрации в некоторых случаях могут отвечать метастабильному состоянию системы.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ

§ 9. Модель твердого раствора в статистической теории упорядочивающихся сплавов

В гл. I мы рассматривали кристаллографические аспекты проблемы упорядочения в сплавах, а также некоторые результаты термодинамической теории фазовых переходов второго рода. Как известно, феноменологический подход, развитый в термодинамической теории фазовых переходов второго рода, позволяет установить общие закономерности процессов, не прибегая к конкретным модельным представлениям. Однако феноменологическое рассмотрение справедливо в довольно узком температурном интервале, расположенном в непосредственной близости от точки фазового перехода второго рода. Поэтому в тех случаях, когда нас интересует поведение сплава в более широкой области температур и концентраций, приходится привлекать упрощенные модели, позволяющие использовать статистико-термодинамические методы расчета.

Чаще всего используется модель, в основе которой лежит предположение о том, что атомы сплава размещаются по узлам некоторой жесткой кристаллической решетки. При этом конфигурационная энергия сплава представляется в виде суммы всех парных потенциалов межатомного взаимодействия. Предположение о парном характере межатомного взаимодействия может быть сравнительно строго обосновано для непереходных металлов и металлических сплавов. В последнее время появились работы, в которых методами теории псевдопотенциалов было показано, что полная энергия электрон-ионного, ион-ионного и электрон-электронного взаимодействия в непереходных металлах и металлических сплавах непереходных элементов может быть довольно точно представлена в виде суммы всех парных межатомных взаимодействий [48, 49].

Ниже при изложении статистической теории упорядочения в бинарных растворах замещения и внедрения мы будем исходить из модели парного межатомного взаимодействия. Будем предполагать, что атомы двух сортов A и B в растворе замещения и атомы внедрения и их вакансии в растворах внедрения могут перераспределяться только по узлам некоторой жесткой решетки, которую

будем называть решеткой Изинга. При таком подходе бинарные растворы замещения и внедрения будут описываться в рамках единого формализма: раствор внедрения может рассматриваться как бинарный раствор замещения, состоящий из атомов внедрения (атомов первого компонента) и их вакансий («атомов» второго компонента). В дальнейшем, для краткости, будем рассматривать случаи растворов замещения. Однако все полученные при этом результаты будут в равной мере относиться и к растворам внедрения.

В принятой модели гамильтониан системы может быть представлен в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} [\bar{V}_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_A(\mathbf{r}) c_A(\mathbf{r}') + \bar{V}_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_B(\mathbf{r}) c_B(\mathbf{r}') + 2\bar{V}_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_A(\mathbf{r}) c_B(\mathbf{r}')], \quad (9.1)$$

где $\bar{V}_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\bar{V}_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\bar{V}_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — соответственно потенциалы взаимодействия двух атомов сорта A , двух атомов сорта B и двух атомов сорта A и B , находящихся в узлах \mathbf{r} и \mathbf{r}' решетки Изинга. Суммирование по \mathbf{r} и \mathbf{r}' в (9.1) производится по всем узлам. Величины $c_A(\mathbf{r})$ и $c_B(\mathbf{r})$ — случайные функции. Они определяются следующим образом:

$$c_A(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом сорта } A; \\ 0, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом сорта } B; \end{cases} \quad (9.2)$$

$$c_B(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом сорта } B; \\ 0, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом сорта } A. \end{cases}$$

Случайные функции $c_A(\mathbf{r})$ и $c_B(\mathbf{r})$ связаны между собой соотношением

$$c_A(\mathbf{r}) + c_B(\mathbf{r}) = 1, \quad (9.3)$$

отражающим тот факт, что в растворе замещения каждый узел обязательно занят атомом какого-либо сорта.

Примем, что все узлы решетки Изинга кристаллографически эквивалентны, т. е. могут быть получены один из другого в результате преобразований симметрии пространственной группы решетки. Исключая с помощью (9.3) $c_B(\mathbf{r})$ из (9.1) и опуская индекс A у величин $c_A(\mathbf{r})$, получим:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'), \quad (9.4)$$

где

$$\bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{V}_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \bar{V}_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 2\bar{V}_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (9.5)$$

есть так называемая энергия смещения, а

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \{\bar{V}_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [1 - c_A(\mathbf{r}) - c_A(\mathbf{r}')] + 2\bar{V}_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c_A(\mathbf{r})\} =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} [1 - 2c_A(\mathbf{r})] \sum_{\mathbf{r}'} \bar{V}_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{\mathbf{r}} c_A(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{r}'} \bar{V}_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (9.6)$$

Так как все узлы решетки Изинга кристаллографически эквивалентны, то суммы

$$\sum_{\mathbf{r}'} \tilde{V}_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{BB}(\mathbf{r}) = V_{BB}(0),$$

$$\sum_{\mathbf{r}'} \tilde{V}_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{AB}(\mathbf{r}) = V_{AB}(0)$$

не зависят от координат узла \mathbf{r} и, следовательно, являются константами. Учитывая это обстоятельство в (9.6), а также принимая во внимание условие сохранения полного числа атомов сорта A ,

$$\sum_{\mathbf{r}} c_A(\mathbf{r}) = N_A,$$

получим:

$$H_0 = \frac{1}{2} V_{BB}(0) (N - 2N_A) + N_A V_{AB}(0) = \text{const},$$

где N — полное число узлов, N_A — полное число атомов сорта A . Так как H_0 есть константа, не зависящая от расположений атомов сорта A , то ее значение можно использовать за начало отсчета энергии. В этом случае гамильтониан системы (9.4) можно представить в форме

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'). \quad (9.7)$$

Для растворов внедрения величины $\tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ будут иметь смысл потенциалов прямого взаимодействия пар атомов, случайные величины $c(\mathbf{r})$ будут определять распределение атомов внедрения по позициям внедрения, образующим решетку Изинга (величины $c(\mathbf{r})$ равны единице в узлах \mathbf{r} решетки Изинга, в которых находятся атомы внедрения).

Если потенциалы парного взаимодействия $\tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ отличны от нуля только для ближайших соседей, а узлы образуют простую решетку Бравэ, мы приходим к так называемой модели Изинга [50]. Даже в рамках модели Изинга вычисление статистической суммы с гамильтонианом (9.7) представляет задачу чрезвычайной трудности. Эта задача была решена точно для одномерной [51] и двумерной решетки [52], причем в последнем случае — только для сплава эквивалентного состава. Поэтому при вычислении статистической суммы в трехмерном случае приходится прибегать к приближенным методам расчета. Среди приближенных методов наиболее известными являются метод Горского — Брэгга — Вильямса [53—55], метод квазихимического равновесия Гугенгейма и Фаулера [56, 57], метод Бете — Пайерлса [58, 59] и Кирквуда [60]. Подробное изложение этих теорий, которые широко используются в статистико-термодинамических расчетах, можно найти в книге Кривоглаза и Смирнова [61].

Несмотря на то, что теории [53—60] позволяют, в принципе, описать почти все эффекты, наблюдаемые в упорядочивающихся сплавах, они тем не менее обладают рядом трудно устранимых недостатков. Первый недостаток заключается в том, что теории [53—60] используют приближение взаимодействия ближайших соседей. Существенный шаг вперед был сделан в работах [62—66] и особенно в [67], в которых в рамках теории Горского — Брэгга — Вильямса (в теории, в которой не принимается во внимание корреляция во взаимном расположении атомов) было учтено взаимодействие не только ближайших, но и следующих за ближайшими соседей.

Даже такое сравнительно небольшое усложнение постановки задачи привело к существенно новым результатам. Оказалось, что процесс упорядочения может происходить в несколько этапов с образованием сверхструктур, последовательно сменяющих друг друга при понижении температуры [68].

Однако попытки учесть таким же образом взаимодействие атомов в более далеких координационных сферах вряд ли могут быть особенно удачными. Они наталкиваются на серьезные технические трудности, связанные с необходимостью решения системы большого числа трансцендентных уравнений. Число уравнений оказывается тем большим, чем больше атомов находится в пределах радиуса действия потенциалов межатомного взаимодействия.

Эта трудность представляется особенно серьезной в свете последних результатов электронной теории металлов. Расчеты, выполненные методами теории псевдопотенциалов, показывают, что межатомные взаимодействия являются существенно дальнедействующими и поэтому не могут быть сведены к взаимодействию ближайших соседей [48].

Другим недостатком приближенных статистических теорий [53—60] является то, что они не в состоянии ответить на важнейший вопрос, как по виду потенциалов межатомного взаимодействия определить структуру упорядоченной фазы. В теориях [53—60] структура упорядоченной фазы предполагается заранее известной. Поэтому изучение процессов упорядочения, по существу, сводится к термодинамическому анализу конкретного фазового перехода между двумя фазами с данной структурой.

Обе отмеченные трудности могут быть преодолены в рамках метода статических концентрационных волн [70—74], который будет изложен в последующих параграфах.

Статистико-термодинамическая теория упорядочения, сформулированная на языке статических концентрационных волн, позволяет развить общий подход, справедливый в рамках теории самосогласованного поля, а также получить универсальные формулы, пригодные для учета корреляции в любых сверхструктурах при наличии взаимодействия в произвольном числе координационных сфер.

§ 10. Метод статических концентрационных волн в уравнениях самосогласованного поля (простые решетки Изинга)

Распределение атомов в бинарном растворе замещения и внедрения может быть описано с помощью одной одночастичной функции

$$n(\mathbf{r}) = \langle c(\mathbf{r}) \rangle$$

— вероятности обнаружить атом сорта A в узле \mathbf{r} решетки Изинга (символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по каноническому ансамблю Гиббса).

В неупорядоченном кристалле вероятности $n(\mathbf{r})$ одинаковы для всех узлов \mathbf{r} решетки Изинга и равны атомной доле $c = N_A/N$, где N — полное число узлов. Таким образом, кристаллическая решетка неупорядоченного раствора совпадает с решеткой Изинга.

В упорядоченном кристалле функция $n(\mathbf{r})$ зависит от координат узлов \mathbf{r} . Если, например, функция $n(\mathbf{r})$ принимает t значений на множестве всех узлов $\{\mathbf{r}\}$ решетки, то она описывает t подрешеток, на которые разбивается решетка Изинга (решетка неупорядоченного кристалла) при упорядочении. Геометрическое место узлов, составляющих каждую из t подрешеток, определяется t уравнениями

$$n(\mathbf{r}) = n_1, \quad n(\mathbf{r}) = n_2, \dots, \quad n(\mathbf{r}) = n_t, \quad (10.1)$$

где n_1, n_2, \dots, n_t имеют смысл вероятностей заполнения узлов первой, второй, \dots , t -й подрешеток. Следовательно, задача определения структуры упорядоченной фазы (упорядоченного распределения атомов по узлам решетки Изинга) сводится к определению функции $n(\mathbf{r})$.

Так как в кристаллическом твердом растворе реализуется своеобразный принцип Паули: в одном узле может находиться либо один, либо ни одного атома сорта A , то числа заполнения этого узла могут быть выражены через распределение Ферми:

$$n(\mathbf{r}) = [\exp \{-\beta\mu + \beta\Phi(\mathbf{r})\} + 1]^{-1}, \dots \quad (10.2)$$

где $\Phi(\mathbf{r})$ — суммарный потенциал, действующий на атом в узле \mathbf{r} со стороны всех остальных атомов. В приближении самосогласованного поля $\Phi(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (10.3)$$

где суммирование по \mathbf{r}' производится по всем узлам решетки Изинга. Ниже мы подробно рассмотрим случай, когда решетка Изинга $\{\mathbf{r}\}$ есть одна из 14 решеток Бравэ. Более сложные случаи, когда решетка Изинга состоит из нескольких решеток Бравэ, вставленных друг в друга, будут рассмотрены аналогичным образом в следующих параграфах.

Если решетка Изинга есть решетка Бравэ, то $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, где \mathbf{R} — радиус-вектор, определяющий положения узлов решетки Бравэ, и

$$\tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Учитывая это обстоятельство и подставляя (10.3) в (10.2), получим уравнение самосогласованного поля для вероятности $n(\mathbf{R})$:

$$n(\mathbf{R}) = \left[\exp \left\{ -\frac{\mu}{\kappa T} + \sum_{\mathbf{R}'} \frac{\tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\kappa T} n(\mathbf{R}') \right\} + 1 \right]^{-1}. \quad (10.4)$$

Уравнение самосогласованного поля (10.4) может быть, в частности, получено, если приравнять нулю первую вариацию по $n(\mathbf{R})$ от свободной энергии

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') n(\mathbf{R}) n(\mathbf{R}') + \kappa T \sum_{\mathbf{R}} \{n(\mathbf{R}) \ln n(\mathbf{R}) + [1 - n(\mathbf{R})] \ln [1 - n(\mathbf{R})]\} - \mu \sum_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}). \quad (10.5)$$

В выражении (10.5) первое слагаемое

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') n(\mathbf{R}) n(\mathbf{R}') \quad (10.6)$$

есть внутренняя энергия; слагаемое

$$S = -\kappa \sum_{\mathbf{R}} \{n(\mathbf{R}) \ln n(\mathbf{R}) + [1 - n(\mathbf{R})] \ln [1 - n(\mathbf{R})]\} \quad (10.7)$$

есть энтропия; μ — неопределенный множитель Лагранжа, играющий роль химического потенциала. В работе [75] было показано, что уравнение (10.4) асимптотически точно в предельных случаях высоких и низких температур и, напротив, наименее точно вблизи температур фазовых переходов второго рода. Ширина этой области зависит от характерного радиуса межатомного взаимодействия. Она тем меньше, чем больше радиус взаимодействия [76].

Уравнение (10.4) является нелинейным конечно-разностным уравнением интегрального типа относительно неизвестной функции $n(\mathbf{R})$. Поэтому оно имеет несколько решений. Каждое решение обеспечивает экстремум свободной энергии и описывает упорядоченное или неупорядоченное распределение атомов. Каждому набору термодинамических параметров c , T (состав, температура) соответствует решение уравнения (10.4), отвечающее абсолютному минимуму свободной энергии (10.5) и описывающее стабильную фазу. Изменяя параметры T , c , мы можем прийти к ситуации, когда абсолютный минимум свободной энергии будет отвечать другому решению уравнения (10.4) и, следовательно, другой равновесной фазе. В этом случае переход от одного решения уравнения (10.4) к другому будет описывать фазовый переход между двумя фазами. В частности, фазовый переход порядок — беспорядок будет происходить, если решение $n(\mathbf{R}) = c$, не зависящее от коор-

динат узлов \mathbf{R} , будет переходить в решение, зависящее от координат узлов \mathbf{R} , и наоборот. Таким образом, мы приходим к выводу, что распределение атомов во всех упорядоченных фазах полностью определяется решениями уравнения (10.4).

По-видимому, наиболее эффективный путь решения уравнения (10.4) связан с использованием метода статических концентрационных волн. Суть его заключается в том, что решение уравнения самосогласованного поля ищется в виде суперпозиции нескольких статических концентрационных волн:

$$n(\mathbf{R}) = c + \frac{1}{2} \sum_j [Q(\mathbf{k}_j) \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{R}) + Q^*(\mathbf{k}_j) \exp(-i\mathbf{k}_j \mathbf{R})], \quad (10.8)$$

где $\exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{R})$ есть статическая плоская волна, \mathbf{k}_j — не равный нулю волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна решетки Изинга, $Q(\mathbf{k}_j)$ — амплитуда; индекс j нумерует волновые векторы в первой зоне Бриллюэна.

Представление (10.8) решения уравнения (10.4) в виде суперпозиции плоских волн осуществляет переход от описания распределения атомов с помощью N вероятностей $n(\mathbf{R})$ к описанию этого же распределения с помощью N амплитуд $Q(\mathbf{k}_j)$ (из циклических краевых условий для функции $n(\mathbf{R})$ следует, что первая зона Бриллюэна содержит N волновых векторов \mathbf{k}_j). Аналогичный переход от совокупности смещений атомов из узлов кристаллической решетки к совокупности амплитуд нормальных колебаний используется в теории колебаний кристаллической решетки.

Сумму (10.8) можно переписать в другом виде, объединяя вместе те слагаемые, которым отвечают волновые векторы \mathbf{k}_{j_s} , принадлежащие к одной звезде s (определение звезды см. в § 3)

$$n(\mathbf{R}) = c + \sum_s \eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R}), \quad (10.9)$$

где

$$\varepsilon_s(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{j_s} [\gamma_s(j_s) \exp(i\mathbf{k}_{j_s} \mathbf{R}) + \gamma_s^*(j_s) \exp(-i\mathbf{k}_{j_s} \mathbf{R})], \quad (10.10)$$

$$Q(\mathbf{k}_{j_s}) = \eta_s \gamma_s(j_s). \quad (10.11)$$

Индекс j_s нумерует векторы звезды s . Суммирование в (10.10) производится по всем векторам звезды s . Величины η_s представляют собой параметры дальнего порядка, величины $\gamma_s(j_s)$ — коэффициенты, соотношения между которыми определяют симметрию функции распределения $n(\mathbf{R})$ относительно преобразований поворота и отражения. В самом деле, действие преобразований поворота и отражения сводится к взаимной перестановке векторов каждой звезды или же, что то же самое, к взаимной перестановке в выражении (10.10) коэффициентов $\gamma_s(j_s)$. Соотношения между различными коэффициентами $\gamma_s(j_s)$, относящимися к одной звезде, при перестановке которых функция $\varepsilon_s(\mathbf{R})$ не изменяется,

определяют симметрию функции $\epsilon_s(\mathbf{R})$. Векторы $\frac{1}{2\pi}\mathbf{k}_s$ представляют собой сверхструктурные векторы обратной решетки, находящиеся в первой зоне Бриллюэна [ср. с (2.63)]. Все остальные сверхструктурные векторы обратной решетки могут быть получены из векторов $\frac{1}{2\pi}\mathbf{k}_s$ в результате прибавления к ним векторов обратной решетки Изинга (структурных векторов обратной решетки).

Из выражения (10.11) следует, что параметры дальнего порядка η_s определены неоднозначно. Для однозначного их определения необходимо ввести еще одно дополнительное условие. Им может служить либо условие нормировки

$$\sum_{j_s} |\gamma_s(j_s)|^2 = 1, \quad (10.12)$$

используемое в феноменологической теории фазовых переходов второго рода в сплавах (см. (4.13)), либо же требование, чтобы в полностью упорядоченном сплаве, когда функция $n(\mathbf{R})$ равна либо нулю, либо единице, все параметры дальнего порядка были бы равны единице. В последнем случае определение (10.11) параметров дальнего порядка через амплитуды концентрационных волн $Q(\mathbf{k}_{j_s})$ совпадает с классическим определением через вероятности заполнения узлов различных подрешеток.

Подставляя (10.9) в (10.3), получим выражение для самосогласованного потенциала:

$$\Phi(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} \tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') n(\mathbf{R}') = V(0)c + \sum_s V(\mathbf{k}_s) \eta_s \epsilon_s(\mathbf{R}), \quad (10.13)$$

где

$$V(\mathbf{k}_s) = \sum_{\mathbf{R}} \tilde{V}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}_s \mathbf{R})$$

есть фурье-компонента потенциала $\tilde{V}(\mathbf{R})$. При получении (10.13) мы воспользовались соотношениями

$$V(\mathbf{k}_{1_s}) = V(\mathbf{k}_{2_s}) = \dots = V(\mathbf{k}_{j_s}) = \dots = V(\mathbf{k}_s), \quad (10.14)$$

справедливыми для всех волновых векторов одной звезды s . Соотношение (10.14) следует из симметрии решетки Изинга.

Подставляя (10.13) в (10.4), перепишем уравнение самосогласованного поля в форме

$$c + \sum_s \eta_s \epsilon_s(\mathbf{R}) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\chi T} + \frac{V(0)}{\chi T} c + \sum_s \frac{V(\mathbf{k}_s)}{\chi T} \eta_s \epsilon_s(\mathbf{R}) \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (10.15)$$

Придавая координатам узлов $\{\mathbf{R}\}$ конкретные численные значения, мы переходим от уравнения (10.15) к системе трансцендентных уравнений относительно параметров дальнего порядка η_s .

Число трансцендентных уравнений будет равно числу различных значений, принимаемых функцией (10.9) на множестве всех узлов решетки. Процедуру перехода от уравнения (10.15) к системе трансцендентных уравнений можно проследить на следующем конкретном примере.

Рассмотрим ГЦК твердый раствор, упорядочивающийся по типу Cu_3Au . В этом случае функция распределения атомов (например, атомов сорта A) может быть представлена в виде суперпозиции плоских статических концентрационных волн (10.9):

$$n(\mathbf{R}) = c + \eta_1 \epsilon_1(\mathbf{R}), \quad (10.16)$$

где

$$\epsilon_1(\mathbf{R}) = \frac{1}{4} \exp(i2\pi \mathbf{a}_1^* \mathbf{R}) + \frac{1}{4} \exp(i2\pi \mathbf{a}_2^* \mathbf{R}) + \frac{1}{4} \exp(i2\pi \mathbf{a}_3^* \mathbf{R}); \quad (10.17)$$

$\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ — векторы обратной решетки (100), (010) и (001) соответственно ($|\mathbf{a}_1^*| = |\mathbf{a}_2^*| = |\mathbf{a}_3^*| = 1/a$, a — параметр ГЦК решетки Изинга). Вектор трансляций в решетке Изинга можно представить в виде

$$\mathbf{R} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3, \quad (10.18)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — трансляции ГЦК решетки в направлениях [100], [010] и [001] соответственно; x, y, z — координаты узлов ГЦК решетки, являющиеся целыми и полупелыми числами, сумма которых есть целое число. Учитывая свойства (2.15) базисных векторов обратной решетки $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ и подставляя (10.10) в (10.17), получим:

$$\epsilon_1(\mathbf{R}) = \epsilon_1(x, y, z) = \frac{1}{4} (e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}). \quad (10.19)$$

Функция $\epsilon_1(x, y, z)$ принимает только два значения на множестве всех узлов ГЦК решетки: $3/4$ и $-1/4$. В последнем можно убедиться, придавая координатам узлов x, y, z все допустимые значения (любые целые и полупелые числа, сумма которых есть целое число). Используя значения $\epsilon_1(\mathbf{R}) = \epsilon_1(x, y, z)$, равные $3/4$ и $-1/4$, в уравнении самосогласованного поля (10.15), получим систему, состоящую из двух трансцендентных уравнений:

$$c + \eta_1 \left(\frac{3}{4} \right) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)}{\kappa T} c + \frac{V(2\pi \mathbf{a}_1^*)}{\kappa T} \eta_1 \cdot \frac{3}{4} \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (10.20)$$

$$c + \eta_1 \left(-\frac{1}{4} \right) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)}{\kappa T} c + \frac{V(2\pi \mathbf{a}_1^*)}{\kappa T} \eta_1 \left(-\frac{1}{4} \right) \right] + 1 \right\}^{-1}.$$

Исключая из системы уравнений (10.20) величину $-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)}{\kappa T} c$,

приходим к окончательному уравнению:

$$\ln \frac{\left(1 - c - \frac{3}{4} \eta_1\right) \left(c - \frac{\eta_1}{4}\right)}{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4}\right) \left(c + \frac{3}{4} \eta_1\right)} = \frac{V(2\lambda_1^*)}{\kappa T} \eta_1. \quad (10.21)$$

Интересно отметить, что уравнение (10.21) описывает температурную зависимость параметра дальнего порядка η_1 при наличии взаимодействия в произвольном числе координационных сфер. Если принять приближение взаимодействия ближайших соседей, т. е. приравнять нулю энергии смещения во всех координационных сферах, кроме первой, то получим:

$$\begin{aligned} V(2\lambda_1^*) = 2W \left[\exp\left(i2\lambda_1^* \frac{a_1 + a_2}{2}\right) + \exp\left(i2\lambda_2^* \frac{a_1 - a_2}{2}\right) + \right. \\ \left. + \exp\left(i2\lambda_1^* \frac{a_1 + a_3}{2}\right) + \exp\left(i2\lambda_1^* \frac{a_2 + a_3}{2}\right) + \right. \\ \left. + \exp\left(i2\lambda_1^* \frac{a_2 - a_3}{2}\right) \right] = -4w, \quad (10.21a) \end{aligned}$$

где w — энергия смещения ближайших соседей. Подставляя (10.21a) в (10.19), получаем предельный переход к уравнению для температурной зависимости параметра дальнего порядка в теории Горского — Брэгга — Вильямса:

$$\ln \frac{\left(1 - c - \frac{3}{4} \eta_1\right) \left(c - \frac{\eta_1}{4}\right)}{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4}\right) \left(c + \frac{3}{4} \eta_1\right)} = -4 \frac{w_1}{\kappa T} \eta_1. \quad (10.22)$$

Возвращаясь к уравнению (10.15), заметим, что число трансцендентных уравнений, полученных в результате подстановки в (10.15) координат узлов решетки Браве (x, y, z) , равно числу t различных значений, которые принимает функция $n(\mathbf{R})$ на множестве всех узлов решетки Изинга (числу подрешеток t , на которое разбивается решетка твердого раствора при упорядочении). Система трансцендентных уравнений, полученная из (10.4) благодаря использованию метода статических концентрационных волн, принципиально проще, чем исходное конечно-разностное уравнение (10.4). В самом деле, уравнение (10.4), по существу, представляет собой систему N трансцендентных уравнений относительно N неизвестных $n(\mathbf{R})$. Система же (10.15) состоит из t трансцендентных уравнений относительно нескольких неизвестных η_s (в случае Cu_3Au , разобранном выше, $t = 2$).

Решение уравнения (10.15) подразумевает не только определение параметров дальнего порядка η_s , но и коэффициентов $\gamma_s(j_s)$, входящих в функции $\varepsilon_s(\mathbf{R})$. При этом роль параметров дальнего порядка η_s и коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ различна. Параметры η_s не входят в функции $\varepsilon_s(\mathbf{R})$, определяющие зависимость функции распределения (10.9) от координат узлов \mathbf{R} . Поэтому симметрия функ-

ции $n(\mathbf{R})$ и, следовательно, симметрия сверхструктуры остается неизменной при произвольных вариациях параметров η_s . Напротив, соотношение между коэффициентами $\gamma_s(j_s)$ определяет симметрию функции $n(\mathbf{R})$. Поэтому изменения коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ должны привести к изменению симметрии функции $n(\mathbf{R})$ и, следовательно, к изменению симметрии упорядоченной фазы.

Одно из наиболее существенных преимуществ метода статических концентрационных волн по сравнению с другими методами заключается в том, что для определения коэффициентов $\gamma_s(j_s)$, т. е. для определения структуры упорядоченной фазы, нет необходимости решать уравнения самосогласованного поля (10.4). В Приложении 2 показано [73], что из условия минимума свободной энергии можно, в общем случае, получить следующие выводы относительно коэффициентов $\gamma_s(j_s)$:

1) Коэффициенты $\gamma_s(j_s)$ являются константами, не зависящими от внешних термодинамических параметров T , c в области термодинамической устойчивости сверхструктуры.

2) Те константы $\gamma_s(j_s)$, которые отличны от нуля и относятся к различным векторам \mathbf{k}_{j_s} , входящим в одну звезду s , всегда имеют вид

$$\gamma_s(j_s) = |\gamma_s| \exp[i\psi_s(j_s)], \quad (10.23)$$

где

$$\psi_s(j_s) = \pi l_s/m; \quad (10.24)$$

m — наименьшее натуральное число, которое, будучи умноженным на любой вектор $\frac{1}{2\pi} \mathbf{k}_{j_s}$ звезды s , дает вектор обратной решетки Изинга (структурный вектор обратной решетки), l_s — целое число, принимающее одно из следующих значений: $0, 1, 2, \dots, 2m - 1$. Конкретные численные значения коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ можно найти с помощью необходимого условия, которому должно удовлетворять всякое решение уравнения (10.4). Это условие (в дальнейшем мы будем называть его условием I) может быть сформулировано в следующем виде:

У с л о в и е I. Функция $n(\mathbf{R})$ должна принимать на множестве всех узлов решетки Изинга такое число различных значений, которое на единицу больше, чем общее число параметров дальнего порядка η_s .

Коэффициенты $\gamma_s(j_s)$ подбираются таким образом, чтобы условие I выполнялось при произвольных значениях параметров дальнего порядка η_s . Подбор коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ может быть довольно просто осуществлен в каждом конкретном случае.

Рассмотрим, например, конкретный случай упорядочения в ГЦК решетке, связанного со звездой, состоящей из трех волновых векторов:

$$2\lambda_1^*, \quad 2\lambda_2^*, \quad 2\lambda_3^*. \quad (10.25)$$

Тогда представление функции $n(\mathbf{R})$ в виде суперпозиции стати-

ческих плоских волн (10.9) будет иметь вид

$$n(\mathbf{R}) = c + \eta_1 [\gamma_1(1) \exp(i2\pi a_1^* \mathbf{R}) + \gamma_1(2) \exp(i2\pi a_2^* \mathbf{R}) + \gamma_1(3) \exp(i2\pi a_3^* \mathbf{R})]. \quad (10.26)$$

Воспользовавшись в (10.26) выражением (10.18) для \mathbf{R} и свойством базисных векторов обратной решетки (2.15), перепишем (10.26) в форме

$$n(\mathbf{R}) = n(x, y, z) = c + \eta_1 [\gamma_1(1) \exp(i2\pi x) + \gamma_1(2) \exp(i2\pi y) + \gamma_1(3) \exp(i2\pi z)]. \quad (10.27)$$

Из анализа свойств коэффициентов $\gamma_s(j_s)$, проведенного в Приложении 2, следует, что отличные от нуля коэффициенты $\gamma_1(j)$ в (10.26) имеют равные модули. Для векторов звезды (10.25) имеем $m = 2$ ($2 \cdot 2\pi a_1^*$ есть вектор обратной решетки). Из (10.24) следует, что для $m = 2$ имеем $l = 0, 1, 2, 3$ и, следовательно, фаза $\psi_1(j)$ принимает одно из четырех значений $0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$. Конкретные численные значения коэффициентов $\gamma_1(j)$ и стехиометрический состав сверхструктур мы можем найти с помощью условия I: так как функция (10.26) зависит от одного параметра дальнего порядка η_1 , то она должна принимать только два различных значения на множестве всех узлов ГЦК решетки. Подставляя в выражение (10.27) координаты узлов $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ и т. д., убедимся в том, что при произвольных коэффициентах $\gamma_1(1)$, $\gamma_1(2)$ и $\gamma_1(3)$ функция (10.27) принимает четыре различных значения:

$$\begin{aligned} n_1 &= c + \eta_1 [\gamma_1(1) + \gamma_1(2) + \gamma_1(3)], \\ n_2 &= c + \eta_1 [-\gamma_1(1) - \gamma_1(2) + \gamma_1(3)], \\ n_3 &= c + \eta_1 [-\gamma_1(1) + \gamma_1(2) - \gamma_1(3)], \\ n_4 &= c + \eta_1 [\gamma_1(1) - \gamma_1(2) - \gamma_1(3)]. \end{aligned} \quad (10.28)$$

Для того чтобы сократить число значений функции (10.27) до двух, необходимо приравнять друг к другу различные значения в (10.28). При этом возможны два случая (все остальные приводят к кристаллографически эквивалентным результатам):

$$n_2 = n_3 = n_4 \quad (10.29)$$

и

$$n_1 = n_2, \quad n_3 = n_4. \quad (10.30)$$

Равенства (10.29) и (10.30) представляют собой уравнения, определяющие соотношения между коэффициентами $\gamma_1(j_s)$, обеспечивающими выполнение условия I. Подставляя (10.28) в (10.29), получим систему уравнений относительно коэффициентов $\gamma_1(1)$, $\gamma_1(2)$, $\gamma_1(3)$, которая имеет решение

$$\gamma_1(1) = \gamma_1(2) = \gamma_1(3) = \gamma_1. \quad (10.31)$$

При этом выражение (10.27) приобретает вид

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 (e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}). \quad (10.32)$$

Результат (10.31) находится в полном согласии со свойством (10.23):

$$|\gamma_1(1)| = |\gamma_1(2)| = |\gamma_1(3)| = \gamma_1 \text{ и } \psi_1(1) = \psi_1(2) = \psi_1(3) = 0.$$

Коэффициент γ_1 удобно определить стандартным образом, чтобы в полностью упорядоченном сплаве стехиометрического состава параметр дальнего порядка был бы равен единице ($\eta_1 = 1$). По определению, в полностью упорядоченном сплаве стехиометрического состава функция распределения атомов $n(x, y, z)$ равна либо единице, либо нулю. Полагая в (10.32) $\eta_1 = 1$ и приравнявая одно из значений (10.32) единице, а второе — нулю, получим систему из двух уравнений:

$$n_1 = c + 3\gamma_1 = 1; \quad n_2 = n_3 = n_4 = c - \gamma_1 = 0. \quad (10.33)$$

Решение системы уравнений (10.33) дает стехиометрический состав сверхструктуры $c_{st}^0 = 1/4$ (структурная формула A_3B) и $\gamma_1 = 1/4$. Формула (10.32) при этих значениях приобретает вид

$$n(x, y, z) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \eta_1 (e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}). \quad (10.34)$$

Она дает вероятность нахождения атомов сорта B в узлах ГЦК решетки в сверхструктуре типа Cu_3Au . Вероятность нахождения в узлах (x, y, z) атомов сорта A равна $1 - n(x, y, z)$.

Подставляя (10.28) в (10.30), мы приходим к системе уравнений относительно $\gamma_1(1)$, $\gamma_1(2)$, $\gamma_1(3)$, которая имеет решение

$$\gamma_1(1) = \gamma_1(2) = 0, \quad \gamma_1(3) = \gamma_1. \quad (10.35)$$

Подставляя (10.35) в (10.27), получим:

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi z}. \quad (10.36)$$

Функция (10.36) принимает на множестве всех узлов ГЦК решетки два значения:

$$n_1 = n_2 = c + \eta_1 \gamma_1, \quad n_3 = n_4 = c - \eta_1 \gamma_1. \quad (10.37)$$

Полагая в (10.37) $\eta_1 = 1$ и приравнявая первое значение единице, а второе — нулю, получим стехиометрический состав сверхструктуры (10.36) $c_{st}^0 = 1/2$ (структурная формула AB) и $\gamma_1 = 1/2$. Соответствующая этим значениям функция распределения (10.36) приобретает вид

$$n(x, y, z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \eta_1 e^{i2\pi z}. \quad (10.38)$$

Функция (10.38) описывает распределение атомов сорта A в сверхструктуре $CuAuI$.

Разобранный здесь пример иллюстрирует процедуру использования условия I для определения коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ и, следовательно, для определения структуры упорядоченной фазы. Он показывает, что в ГЦК растворе замещения возможно существование только двух сверхструктур, связанных со звездой (10.25). Это сверхструктуры типа Cu_3Au и CuAuI .

Условие I, как было показано на конкретном примере, может быть выполнено с помощью нескольких различных наборов коэффициентов $\gamma_s(j_s)$. Каждому такому набору отвечает своя функция $n(\mathbf{R})$ и, следовательно, своя сверхструктура. Все они могут реализоваться при подходящих значениях T и c и фурье-компонент $V(\mathbf{k})$.

Смысл условия I легко понять из следующего рассуждения. Так как коэффициенты $\gamma_s(j_s)$ есть константы, то различные упорядоченные состояния одной и той же сверхструктуры определяются концентрацией c и набором параметров дальнего порядка η_s (см. выражение (10.9)). С другой стороны, те же упорядоченные состояния определяются набором (10.1) из t различных значений функции $n(\mathbf{R})$, которые последняя принимает на множестве всех узлов решетки Изинга. Так как число степеней свободы системы не может зависеть от способа ее описания, то полное число параметров, определяющих функцию распределения (10.9), также должно равняться t . Последнее обстоятельство накладывает ограничение на возможное число параметров дальнего порядка η_s . Число их должно равняться $t - 1$, так как t -м параметром распределения (10.9) будет служить состав c . Это заключение как раз и составляет содержание условия I.

При конструировании функции $n(\mathbf{R})$, удовлетворяющей условию I, часто оказывается удобным воспользоваться условием II.

У с л о в и е II. В общем случае сумма любых двух векторов \mathbf{k}_j (в том числе и равных друг другу), фигурирующих в выражении (10.9) для функции распределения $n(\mathbf{R})$, должна равняться либо какому-либо структурному вектору обратной решетки, умноженному на 2π , либо какому-либо третьему вектору, входящему в $n(\mathbf{R})$.

Смысл условия II также легко понять, если обратить внимание на то, что векторы $\frac{1}{2\pi} \mathbf{k}_j$ являются основными трансляциями Бравэ обратной решетки упорядоченного кристалла. Поэтому условие II сводится к очевидному свойству любой решетки Бравэ: сумма любых двух трансляций равна третьей трансляции.

Таким образом, если нам известны волновые векторы \mathbf{k}_j (или даже звезды s), связанные с упорядочением, то условия I и II позволяют найти функцию $n(\mathbf{R})$, не конкретизируя значения параметров дальнего порядка η_s . Этого уже вполне достаточно для того, чтобы определить кристаллическую решетку сверхструктуры, если воспользоваться для этой цели выражением (10.9). Уравнение (10.15) требуется лишь для того, чтобы найти численные значения

параметров η_s . Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что проведенный анализ имеет более широкую область применимости, чем приближение самосогласованного поля.

Способ определения сверхструктур, который обсуждался выше, может быть эффективно использован во всех тех случаях, когда из теоретических или экспериментальных данных известны сверхструктурные волновые векторы \mathbf{k}_s или звезды, связанные с упорядочением.

В § 2 было показано, что сверхструктурные волновые векторы \mathbf{k}_s могут быть, в частности, определены по положению сверхструктурных отражений относительно структурных отражений: векторы $\frac{1}{2\pi} \mathbf{k}_s$ есть расстояния от сверхструктурного до ближайшего к нему структурного отражения.

Теоретический метод определения векторов \mathbf{k}_s связан с исследованием на минимум свободной энергии (10.5). При упорядочении сплава происходит уменьшение внутренней энергии (10.6) и увеличение энтропийного члена, равного $-TS$ (энтропия S определяется выражением (10.7)). Конкуренция этих двух факторов в свободной энергии приводит к фазовому переходу порядок — беспорядок, определяет температуру перехода T_c и структуру упорядоченной фазы. В этой ситуации в первую очередь возникают те фазы, которым отвечает минимальная внутренняя энергия. Подставляя в (10.6) выражение (10.9) и воспользовавшись условием нормировки (10.12), получим, что выражение для внутренней энергии имеет вид

$$U = \frac{N}{2} V(0) c^2 + \frac{N}{2} \sum_s V(\mathbf{k}_s) \eta_s^2. \quad (10.39)$$

Из выражения (10.39) следует, что внутренняя энергия U принимает минимальные значения, если отличны от нуля только те параметры дальнего порядка, которым отвечают минимальные значения фурье-компоненты энергии смещения $V(\mathbf{k})$. Векторы \mathbf{k}_s , обеспечивающие минимальные значения $V(\mathbf{k})$, как раз и образуют звезду (или звезды), связанные с упорядочением.

Таким образом, задача теоретического определения структуры упорядоченных фаз в твердом растворе сводится: 1) к определению функции $V(\mathbf{k})$, 2) нахождению минимумов функции $V(\mathbf{k})$ и 3) конструированию из звезд волновых векторов, обеспечивающих минимум $V(\mathbf{k})$, распределений (10.9), удовлетворяющих условию I.

Исследование температуры фазового перехода порядок — беспорядок [77] приводит к тому же выводу. Температура фазового перехода порядок — беспорядок, как обычно, определяется точкой ветвления уравнения самосогласованного поля (10.4)¹⁾. Уравнение

¹⁾ Если быть более точными, то точка ветвления уравнения (10.4) является точкой абсолютной потери устойчивости неупорядоченного состояния. Она совпадает с температурой фазового перехода второго рода, но расположена несколько ниже температуры фазового перехода первого рода.

ветвления получается в результате разложения уравнения самосогласованного поля относительно вариаций неупорядоченного состояния $\delta n(\mathbf{R})$. Заменяя в (10.4) $n(\mathbf{R})$ на $c + \delta n(\mathbf{R})$ и разлагая (10.4) относительно $\delta n(\mathbf{R})$ с точностью до первого не исчезающего члена разложения, получим:

$$\delta n(\mathbf{R}) = - \frac{c(1-c)}{\chi T} \sum_{\mathbf{R}'} V(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta n(\mathbf{R}'). \quad (10.40)$$

Умножая левую и правую части уравнения (10.40) на $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})$ и суммируя по \mathbf{R} , получим:

$$\widetilde{\delta n}(\mathbf{k}) = - \frac{c(1-c)}{\chi T} V(\mathbf{k}) \widetilde{\delta n}(\mathbf{k}), \quad \text{где } \widetilde{\delta n}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta n(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (10.41)$$

Уравнение (10.41) имеет нетривиальное решение $\widetilde{\delta n}(\mathbf{k}) \neq 0$, если $-\frac{c(1-c)}{\chi T} V(\mathbf{k}) = 1$, или

$$T = - \frac{c(1-c) V(\mathbf{k})}{\chi}. \quad (10.42)$$

При $V(\mathbf{k}) < 0$ функция $T = T(\mathbf{k})$ описывает температуры ветвления уравнения (10.4). Каждая такая температура отвечает точке потери устойчивости неупорядоченного распределения $n(\mathbf{R}) = c$ относительно образования сверхструктуры, характеризуемой звездой вектора \mathbf{k} . Область изменения функции $T(\mathbf{k})$ определяется неравенством

$$0 < T(\mathbf{k}) < T_c, \quad (10.43)$$

где

$$T_c = \max \left[- \frac{c(1-c)}{\chi} V(\mathbf{k}) \right] = - \frac{c(1-c)}{\chi} \min V(\mathbf{k}) \quad (10.44)$$

есть максимальная температура ветвления уравнения (10.4). Поэтому при $T > T_c$ нелинейное уравнение (10.4) имеет единственное решение $n(\mathbf{R}) = c$. Ему отвечает неупорядоченная фаза. При $T = T_c$ возникает новое решение уравнения (10.4). Оно описывает упорядоченную фазу, возникающую в результате фазового перехода порядок — беспорядок. Структура этой упорядоченной фазы определяется звездой $\{\mathbf{k}_s\}$, волновые векторы которой обеспечивают минимум $V(\mathbf{k})$. Последний вывод совпадает с тем, который был получен выше из анализа внутренней энергии.

Весьма важный результат следует из выражения для внутренней энергии (10.39):

даже при наличии взаимодействия в произвольном числе координатных сфер внутренняя энергия системы определяется все-

го лишь несколькими энергетическими параметрами $V(\mathbf{k}_s)$ и одним параметром $V(0)$, т. е. фурье-компонентами энергии смешения $V(\mathbf{k})$, взятыми в неэквивалентных точках обратного пространства, отвечающих положениям структурного и сверхструктурного отражений.

Полное число этих энергетических параметров на единицу больше, чем число параметров дальнего порядка (или число звезд), и равно числу подрешеток t , на которое разбивается решетка Изинга при упорядочении (последнее связано с тем, что в силу условия I число параметров дальнего порядка на единицу меньше числа подрешеток t).

В тех случаях, когда потенциалы межатомного взаимодействия неизвестны, для определения структуры упорядоченной фазы можно использовать дифракционные методы. В частности, можно использовать методы дифракционной электронной микроскопии. Картины микродифракции, полученные в электронном микроскопе, представляют собой различные плоские сечения обратной решетки упорядоченного кристалла (см. рис. 6). По этим сечениям можно определить векторы \mathbf{k}_{j_s} статических концентрационных волн, фигурирующих в функции распределения вероятностей $n(\mathbf{R})$ (векторы $\frac{1}{2\pi}\mathbf{k}_{j_s}$ есть расстояния в обратной решетке от сверхструктурного до ближайшего к нему структурного рефлекса). Зная концентрационные волны, входящие в распределение (10.9), можно с помощью условия I определить константы $\gamma_s(j_s)$ и, следовательно, определить структуру упорядоченной фазы. Такой подход позволяет расшифровывать сверхструктуры без обычной трудоемкой процедуры определения интенсивностей рефлексов, которая к тому же вряд ли возможна в случае электронномикроскопического исследования. Этот метод, в частности, был использован в работе М. П. Усикова и автора, в которой в результате анализа только картин микродифракции были определены структуры субокислов тантала, являющихся сверхструктурами внедрения [6].

Прежде чем перейти к обсуждению этого конкретного примера, остановимся вкратце на случаях упорядочения в сложных решетках Изинга, представляющих собой ν решеток Бравэ, сдвинутых относительно друг друга. Процедуру теоретического определения структуры упорядоченных фаз, имеющих сложную решетку Изинга, можно редуцировать к уже рассмотренной выше процедуре определения структуры упорядоченных фаз, имеющих простую решетку Изинга. Это оказывается возможным в силу двух причин. Во-первых, каждая из подрешеток сложной решетки Изинга является решеткой Бравэ и поэтому упорядочение в ней может быть описано с помощью функции (10.9). Во-вторых, физически очевидно, что трансляционная симметрия распределения атомов во всех подрешетках Бравэ должна быть одинаковой и, следовательно, должна описываться одной и той же функцией $n(p, \mathbf{R})$,

имеющей вид (10.9):

$$n(p, \mathbf{R}) = c(p) + \sum_s \eta_s(p) \varepsilon_s(\mathbf{R}), \quad (10.45)$$

где индекс $p = 1, 2, \dots$ нумерует подрешетки Бравэ сложной решетки Изинга. Функции $n(p, \mathbf{R})$, отвечающие различным подрешеткам p , могут либо равняться друг другу, либо же отличаться значениями параметров $c(p)$ и $\eta_s(p)$. Как в первом, так и во втором случае их трансляционная симметрия оказывается одинаковой. Последний вывод, разумеется, не относится к полной симметрии упорядоченного распределения, которая оказывается выше в первом случае (в первом случае имеется дополнительный элемент симметрии, совмещающий друг с другом одинаковые распределения $n(p, \mathbf{R})$ в различных подрешетках Бравэ).

Ситуация оказывается более сложной, если нас интересует полная симметрия упорядоченной фазы в сложной решетке Изинга или же численные значения параметров $c(p)$ и $\eta_s(p)$. В этом случае необходимо построить теорию, аналогичную той, которая была изложена в § 10 для простых решеток Изинга. Эта теория приведена в § 14.

Изложенные выше результаты позволяют сделать следующий вывод:

если из дифракционного эксперимента или теоретических расчетов (определения минимума фурье-компонент потенциала взаимодействия $V(\mathbf{k})$) известны значения сверхструктурных волновых векторов \mathbf{k}_s , то с помощью условия I можно определить структуру упорядоченной фазы, т. е. указать подрешетки, на которые разбивается решетка неупорядоченного твердого раствора.

Конкретные значения параметров дальнего порядка могут быть определены из уравнения самосогласованного поля.

§ 11. Использование метода электронной микродифракции и статических концентрационных волн для расшифровки структуры субокислов тантала

Твердый раствор Та — О представляет собой раствор внедрения в ОЦК решетке Та. Атомы кислорода располагаются в октаэдрических междоузлиях. В ОЦК решетке имеются три взаимно проникающих ОЦК подрешетки октаэдрических междоузлий. С каждой из них связано свое направление тетрагональности: [100] для первой подрешетки, [010] для второй и [001] для третьей. Таким образом, упорядоченный раствор внедрения кислорода в тантале описывается сложной решеткой Изинга, узлы которой совпадают с положениями октаэдрических междоузлий.

Картины электронной микродифракции [6] показывают, что при образовании субокислов (сверхструктур внедрения) решетка атомов становится тетрагональной со степенью тетрагональности, большей единицы. Последнее свидетельствует о том, что атомы

кислорода располагаются преимущественно только в одной ОЦК подрешетке октаэдрических междоузлий. Это обстоятельство существенно упрощает задачу. Мы можем рассматривать упорядочение в решетке Ta как результат перераспределения атомов внедрения в какой-либо одной, например третьей, ОЦК подрешетке октаэдрических междоузлий, т. е. как результат упорядочения в простой ОЦК решетке Изинга, узлы которой совпадают с положениями междоузлий третьей подрешетки. В этом случае

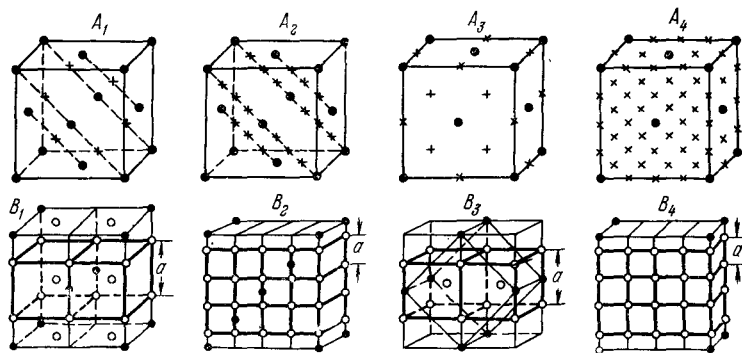


Рис. 25. Верхний ряд (A) — схемы дифракционных картин от субокислов тантала; кружки и крестики — структурные и сверхструктурные узлы обратной решетки. Нижний ряд (B) — соответствующие элементарные ячейки; ○ — атомы Ta, ● — атомы O.

построение сверхструктур внедрения можно осуществить с помощью метода, изложенного в § 10.

Картинки электронной микродифракции показывают, что в системе Ta — O существует несколько сверхструктур, сменяющих друг друга по мере увеличения концентрации кислорода [6]. Схемы дифракционных картин, полученных от этих сверхструктур, приведены на рис. 25. Они расположены в порядке, соответствующем уменьшению содержания кислорода.

Сверхструктура, дифракция от которой изображена на рис. 25, A_1 , описывается только одним сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_1 = \pi (\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$. Его величина определяется расстоянием от сверхструктурного отражения до ближайшего к нему структурного отражения. Векторы \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* (им отвечают точки (100), (010) и (001) обратной решетки Ta) есть векторы обратной решетки в направлениях [100], [010] и [001] соответственно. Их модуль равен $1/a$, где a — параметр ОЦК решетки Ta. В обычном ортогональном базисе $2\lambda\mathbf{a}_1^*$, $2\lambda\mathbf{a}_2^*$, $2\lambda\mathbf{a}_3^*$, в котором все структурные векторы обратной решетки Ta имеют целые индексы $(H_1 H_2 H_3)$, сверхструктурный вектор \mathbf{k}_1 имеет индексы $\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$. Все остальные сверхструктурные векторы обратной решетки отличаются от

вектора \mathbf{k}_1 на структурные векторы обратной решетки. Таким образом, выражение (10.9) для функции распределения $n(\mathbf{R})$ в ОЦК решетке Изинга можно записать в виде

$$n(\mathbf{R}) = c + \eta\gamma \exp [i\pi (a_2^* + a_3^*) \mathbf{R}], \quad (11.1)$$

где

$$\mathbf{R} = xa_1 + ya_2 + za_3; \quad (11.2)$$

a_1, a_2, a_3 — трансляции в прямой ОЦК решетке в направлениях $[100]$, $[010]$ и $[001]$ соответственно (их модуль одинаков и равен параметру ОЦК решетки a); x, y, z — координаты узлов ОЦК решетки, которую образуют октаэдрические междоузлия третьей подрешетки и в которой могут находиться атомы кислорода. Узел с координатами $(0, 0, 0)$ находится в той же подрешетке октаэдрических междоузлий. Координаты x, y, z узлов могут принимать либо все целые, либо же все полуцелые значения. Воспользовавшись определением (11.2) и свойством базисных векторов обратной решетки (2.15), представим скалярное произведение, стоящее в показателе экспоненты (11.1), в виде

$$\pi (a_2^* + a_3^*) (xa_1 + ya_2 + za_3) = \pi (y + z). \quad (11.3)$$

Подставляя (11.3) в (11.1), получим:

$$n(\mathbf{R}) = n(x, y, z) = c + \eta\gamma \exp [i\pi (y + z)]. \quad (11.4)$$

В полностью упорядоченном состоянии вероятность обнаружить атом кислорода в узле (x, y, z) третьей подрешетки октаэдрических междоузлий равна либо единице, либо нулю. Если $c = \eta\gamma = 1/2$, то из (11.4) следует, что функция $n(x, y, z)$ принимает значения 0 и 1 соответственно в чередующихся через одну плоскостях (011) ОЦК решетки позиций внедрения. Чтобы получить расположение атомов кислорода в сверхструктуре внедрения, описываемой выражением (11.4), необходимо поместить атомы кислорода в те узлы третьей подрешетки октаэдрических междоузлий, в которых функция $n(x, y, z)$ равна единице, т. е. заполнить атомами кислорода чередующиеся через одну плоскости (011) , проведенные в третьей подрешетке октаэдрических междоузлий. В результате получим сверхструктуру внедрения Ta_2O , элементарная ячейка которой изображена на рис. 25, B_1 .

Сверхструктура, имеющая обратную решетку, изображенную на рис. 25, A_2 , определяется сверхструктурными векторами, принадлежащими к двум звездам:

$$\mathbf{k}_1 = \pi (a_1^* + a_3^*), \quad \text{или} \quad \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right), \quad (11.5a)$$

$$\mathbf{k}_2 = \frac{\pi}{2} (a_2^* + a_3^*), \quad \text{или} \quad \left(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right). \quad (11.5b)$$

Используя общий вид (10.23) коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ и значения сверхструктурных волновых векторов (11.5), запишем функцию

распределения атомов внедрения (10.9) в виде

$$n(\mathbf{R}) = c + \eta_1 |\gamma_1| e^{i\psi_1} \exp [i\pi (a_2^* + a_3^*) \mathbf{R}] + \\ + \frac{1}{2} \eta_2 |\gamma_2| \left\{ \exp (i\psi_2) \exp \left[i \frac{\pi}{2} (a_2^* + a_3^*) \mathbf{R} \right] + \right. \\ \left. + \exp (-i\psi_2) \exp \left[-\frac{i\pi}{2} (a_2^* + a_3^*) \mathbf{R} \right] \right\}. \quad (11.6)$$

Уравнение (11.6) можно переписать в более простой форме, воспользовавшись для этой цели определением (11.2) и определением базисных векторов обратной решетки (2.15):

$$n(\mathbf{R}) = n(x, y, z) = c + \eta_1 |\gamma_1| e^{i\psi_1} e^{i\pi(y+z)} + \\ + \frac{1}{2} \eta_2 |\gamma_2| \left(e^{i\psi_2} e^{i\frac{\pi}{2}(y+z)} + e^{-i\psi_2} e^{-i\frac{\pi}{2}(y+z)} \right). \quad (11.7)$$

Фаза ψ_1 может быть найдена с помощью определения (10.24). Так как вектор \mathbf{k}_1 в (11.5а), будучи умноженным на 2, дает структурный вектор обратной решетки (011), то $m = 2$. Следовательно, l может быть приравнено к одному из следующих четырех значений: 0, 1, 2, 3. Соответственно этому величина $\psi_1 = \pi l/2$ может принимать значения 0, $\pi/2$, π , $3\pi/2$. Значения $\psi_1 = \pi/2$ и $\psi_1 = 3\pi/2$ могут не рассматриваться, так как они не обеспечивают действительность функции $n(x, y, z)$ (11.6). Поэтому мы принимаем $\psi_1 = 0$ (случай $\psi_1 = \pi$ сводится лишь к переопределению параметра дальнего порядка η_1 — изменению его знака в (11.6)). Полагая в (11.6) $\psi_1 = 0$, перепишем (11.6) в виде

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 |\gamma_1| \exp [i\pi(y+z)] + \eta_2 |\gamma_2| \cos \left[\psi_2 + \frac{\pi}{2}(y+z) \right]. \quad (11.8)$$

Так как функция (11.8) зависит только от двух параметров дальнего порядка η_1 и η_2 , то в соответствии с условием I (см. § 10) она должна принимать только три значения на множестве всех узлов ОЦК решетки позиций внедрения. Последнее имеет место при $\psi_2 = 0$.

Чтобы убедиться в этом, подставим в (11.8) всевозможные значения координат узлов ОЦК решетки: $(0, 0, 0)$, $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $(0, 1, 1)$, $(0, 1, 2)$ и т. д. При этом получим следующие четыре различных значения функции $n(x, y, z)$:

$$n_1 = c + \eta_1 |\gamma_1| + \eta_2 |\gamma_2| \cos \psi_2, \quad n_3 = c + \eta_1 |\gamma_1| - \eta_2 |\gamma_2| \cos \psi_2, \quad (11.9)$$

$$n_2 = c - \eta_1 |\gamma_1| - \eta_2 |\gamma_2| \sin \psi_2, \quad n_4 = c - \eta_1 |\gamma_1| + \eta_2 |\gamma_2| \sin \psi_2.$$

Для того чтобы функция $n(x, y, z)$ принимала только три различных значения на множестве всех узлов (x, y, z) ОЦК решетки

при произвольных значениях параметров дальнего порядка η_1 и η_2 , необходимо приравнять друг к другу два из четырех уравнений (11.9). Приравнявая

$$n_2 = n_4, \quad (11.10)$$

получим $\psi_2 = 0$. Остальные возможные варианты оказываются непригодными, так как они приводят к уравнению связи между параметрами дальнего порядка η_1 и η_2 (последние, по определению, должны быть независимыми величинами). В самом деле, рассмотрим, например, вариант $n_1 = n_2$. Он приводит к соотношению

$$2\eta_1 |\gamma_1| = \eta_2 |\gamma_2| (\cos \psi_2 - \sin \psi_2). \quad (11.11)$$

Так как $|\gamma_1|$ и ψ_2 по определению (10.24) являются константами, то соотношение (11.11) есть уравнение связи между параметрами дальнего порядка η_1 и η_2 .

При $\psi_2 = 0$ функция (11.8) имеет вид

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 |\gamma_1| e^{i\pi(y+z)} + \eta_2 |\gamma_2| \cos \frac{\pi}{2}(y+z). \quad (11.12)$$

В полном соответствии с условием I она принимает следующие три различных значения на множестве всех узлов ОЦК решетки:

$$c + \eta_1 |\gamma_1| + \eta_2 |\gamma_2|, \quad c - \eta_1 |\gamma_1|, \quad c + \eta_1 |\gamma_1| - \eta_2 |\gamma_2|. \quad (11.13)$$

Приравнявая первое значение в (11.13) единице, а остальные два — нулю, получим систему из трех уравнений относительно неизвестных c , $\eta_1 |\gamma_1|$ и $\eta_2 |\gamma_2|$:

$$\begin{aligned} c + \eta_1 |\gamma_1| + \eta_2 |\gamma_2| &= 1, & c - \eta_1 |\gamma_1| &= 0, \\ c + \eta_1 |\gamma_1| - \eta_2 |\gamma_2| &= 0. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Решение системы (11.14) дает стехиометрический состав $c_{st} = 1/4$ и $\eta_1 |\gamma_1| = 1/4$, $\eta_2 |\gamma_2| = 1/2$. Используя эти численные значения в (11.12), получим функцию распределения атомов внедрения в полностью упорядоченном состоянии:

$$n^0(x, y, z) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} e^{i\pi(y+z)} + \frac{1}{2} \cos \frac{\pi}{2}(y+z). \quad (11.15)$$

Помещаем атомы кислорода в те октаэдрические междуузлия третьей подрешетки (ОЦК решетки Изинга), в которых вероятность (11.15) равна единице, и оставляем вакантными те узлы этой подрешетки, в которых вероятность (11.15) равна нулю. В результате получим сверхструктуру (субокисел) Ta_4O , изображенную на рис. 25, B_2 .

Аналогичным образом можно построить распределение $n(x, y, z)$, отвечающее дифракционным картинам, изображенным на рис. 25, A_3 и 25, A_4 . Это — распределение

$$\begin{aligned} n(x, y, z) &= c + \eta_1 |\gamma_1| \cos 2\pi(x+y+z) + \\ &+ \eta_2 |\gamma_2| [\cos \pi(y+z) + \cos \pi(y-z)] \end{aligned} \quad (11.16)$$

И

$$\begin{aligned}
 n(x, y, z) = & c + \eta_1 |\gamma_1| \cos 2\pi(x + y + z) + \\
 & + \eta_2 |\gamma_2| [\cos \pi(y + z) + \cos \pi(y - z)] + \\
 & + \eta_3 |\gamma_3| \left[\cos \frac{\pi}{2}(y + z) + \cos \frac{\pi}{2}(y - z) \right] + \\
 & + \eta_4 |\gamma_4| [\cos \pi y + \cos \pi z] + \eta_5 |\gamma_5| \left[\cos \frac{\pi}{2}(3y + z) + \right. \\
 & \left. + \cos \frac{\pi}{2}(3y - z) + \cos \frac{\pi}{2}(y + 3z) + \cos \frac{\pi}{2}(y - 3z) \right]. \quad (11.17)
 \end{aligned}$$

Функция (11.16), так же как и функция (11.12), принимает на множестве всех узлов (x, y, z) ОЦК решетки позиций внедрения три значения (11.13). Приравнявая первое из них единице, а остальные два — нулю, получим стехиометрический состав $c_{st} = 1/4$, отвечающий структурной формуле Ta_4O , и $\eta_1 |\gamma_1| = 1/4$, $\eta_2 |\gamma_2| = 1/2$. Помещаем атомы кислорода в те октаэдрические междоузлия третьей подрешетки, в которых при $c = c_{st} = 1/4$ и $\eta_1 |\gamma_1| = 1/4$ и $\eta_2 |\gamma_2| = 1/2$ функция (11.16) равна единице. В результате получим сверхструктуру, изображенную на рис. 25, B_3 .

Точно так же можно показать, что функция $n(x, y, z)$, имеющая вид (11.17), описывает полностью упорядоченное распределение атомов кислорода, если $c = c_{st} = 1/16$, $\eta_1 |\gamma_1| = \eta_2 |\gamma_2| = \eta_5 |\gamma_5| = 1/16$, $\eta_3 |\gamma_3| = \eta_4 |\gamma_4| = 1/8$. Соответствующее упорядоченное распределение атомов внедрения изображено на рис. 25, B_4 . Ему отвечает субокисел, имеющий структурную формулу $Ta_{16}O$.

Некоторые сечения обратной решетки, изображенные на рис. 25, A_4 , наблюдались ранее на картинах электронной дифракции, полученных от фольг сплава Ta — 1,5 ат. % С Виллаграна и Томасом [78]. В работе [78] на основании нескольких сечений обратной решетки было сделано предположение, что все структурные векторы обратной решетки (векторы обратной решетки Ta) делятся сверхструктурными рефлексами на четыре равные части. Такое предположение автоматически означало, что элементарная ячейка сверхструктуры имеет параметры $a_s \approx b_s \approx c_s = 4a$, где a — параметр решетки Ta. Минимально возможный стехиометрический состав такой сверхструктуры отвечает химической формуле $Ta_{64}S$. Эта интерпретация экспериментальных данных вызывает сомнения. Дело в том, что дифракционные картины, наблюдаемые в [78], могли быть также с равным основанием приписаны дифракции от нескольких доменов сверхструктуры $Ta_{16}O$, различным образом ориентированных относительно кристаллографических осей решетки чистого Ta. Появление субокислов $Ta_{16}O$ можно было бы ожидать при незначительном (неконтролируемом) окислении фольг в колонне микроскопа.

Эти сомнения, в частности, подтверждаются результатами исследования М. П. Усикова: в тех случаях, когда принимались специальные меры, препятствующие неконтролируемому окислению фольги сплава Ta — 1,5 ат. % С в течение электронномикроскопического исследования, сверхструктурные рефлексy вообще не наблюдались. Наоборот, при окислении фольги в колонне микроскопа наблюдались дифракционные картины, совпадающие с теми, которые наблюдали Виллаграна и Томас [78].

В заключение интересно отметить, что упорядоченная фаза $V_{16}N$, имеющая структуру, изображенную на рис. 25, B_4 , была также обнаружена в системе V — N [79].

§ 12. Критерий Е. М. Лифшица и устойчивость сверхструктур относительно образования антифазных доменов [73]

Рассмотрим фазовое превращение порядок — беспорядок, происходящее в одноатомной решетке Изинга. В этом случае все узлы кристаллической решетки неупорядоченного кристалла могут быть совмещены друг с другом с помощью преобразований трансляции решетки Изинга. После того как кристалл переходит в упорядоченное состояние, часть его узлов становится неэквивалентными друг другу (вероятности их заполнения становятся различными). Следовательно, соединяющие их векторы T , оставаясь преобразованиями трансляции решетки Изинга, перестают быть преобразованиями трансляции решетки упорядоченного кристалла.

Произведем сдвиг одной части упорядоченного кристалла относительно другой его части

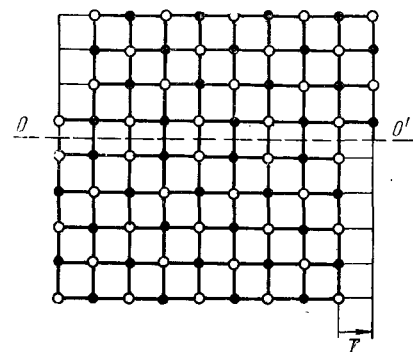


Рис. 26. Образование антифазных доменов. Вектор T есть антифазный сдвиг. Линия OO' описывает антифазную границу.

на вектор T (рис. 26). По определению, этот сдвиг оставляет инвариантной решетку Изинга (сохраняет периодичность во взаимном расположении узлов кристалла), но нарушает идеальность решетки упорядоченного кристалла. В результате этой операции создаются так называемые антифазные домены, разделенные антифазной границей, проходящей через плоскость сдвига.

Описанный механизм образования антифазных доменов не является единственным. В большинстве случаев антифазные домены образуются не в результате сдвига, а благодаря упорядоченному размещению атомов по узлам решетки Изинга, при котором один домен описывается функцией распределения $n_0(\mathbf{R})$, а другой

домен — функцией $n_0(\mathbf{R} + \mathbf{T})$, т. е. той же функцией, но смещенной по фазе относительно первой на величину трансляции \mathbf{T} .

При формировании антифазных доменов возможны две ситуации. Если антифазные домены возникают в стабильных сверхструктурах, то их образование всегда сопровождается увеличением свободной энергии, которое пропорционально площади антифазных границ. Такие домены термодинамически невыгодны и их происхождение связано с кинетикой процесса упорядочения. Можно, однако, представить себе иную ситуацию, когда образование антифазных доменов термодинамически выгодно и приводит к уменьшению свободной энергии. Последнее означает, что однородная сверхструктура находится в неравновесном состоянии.

С первого взгляда может показаться, что проблема устойчивости сверхструктуры относительно образования антифазных доменов не имеет общего решения и должна в каждом случае рассматриваться на основе конкретного количественного анализа межатомного взаимодействия. К счастью, дело обстоит иначе. Ниже будет показано, что необходимый критерий устойчивости однородной структуры относительно образования антифазных доменов связан с ее симметрией и поэтому носит универсальный характер [73]. Этот критерий совпадает с критерием Е. М. Лифшица, обсуждавшимся в § 4. Он сводится к требованию, чтобы группа всех сверхструктурных волновых векторов (точечная группа всех точек обратного пространства неупорядоченной фазы, в которых появляются сверхструктурные отражения) содержала бы пересекающиеся в одной точке элементы симметрии.

Как было показано в § 10, функция распределения вероятности найти атом данного сорта в узле \mathbf{R} однородной сверхструктуры может быть представлена в виде суперпозиции плоских концентрационных волн (10.8):

$$n_j(\mathbf{R}) = c + \frac{1}{2} \sum_j [Q(\mathbf{k}_j) \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{R}) + Q^*(\mathbf{k}_j) \exp(-i\mathbf{k}_j \mathbf{R})], \quad (12.1)$$

где суммирование производится по всем сверхструктурным волновым векторам \mathbf{k}_j , находящимся в первой зоне Бриллюэна решетки Изинга и не отличающимся друг от друга на структурный вектор обратной решетки, $Q(\mathbf{k}_j)$ — амплитуда концентрационных волн.

Каждый антифазный домен в сверхструктуре характеризуется своим вектором антифазного сдвига \mathbf{T}_α . Вектор антифазного сдвига всегда является трансляцией решетки Изинга, но не является трансляцией кристаллической решетки однородной сверхструктуры. Поэтому число различных векторов \mathbf{T}_α равно числу l_1 узлов решетки Изинга, находящихся в одной элементарной ячейке сверхструктуры ($\alpha = 1, 2, \dots, l_1$). В § 10 было показано, что число неэквивалентных узлов в элементарной ячейке сверхструктуры (число l_1 различных значений, принимаемых функций $n_j(\mathbf{R})$ на множестве всех узлов решетки Изинга) на единицу больше, чем

число параметров дальнего порядка (число звезд, определяющих данную сверхструктуру).

Если распределение атомов в пределах каждого антифазного домена то же самое, что и в исходной однородной сверхструктуре, то пространственное распределение антифазных доменов можно выразить с помощью векторной функции $\mathbf{T}(\mathbf{R})$. Функция $\mathbf{T}(\mathbf{R})$ равна T_α , если узел \mathbf{R} находится внутри антифазного домена α -го типа. Вероятность распределения атомов в упорядоченном кристалле с антифазными доменами — функция $n_{\text{афд}}(\mathbf{R})$ — может быть выражена через вероятность $n_0(\mathbf{R})$ распределения атомов в однородной сверхструктуре (12.1) с помощью равенства

$$\begin{aligned} n_{\text{афд}}(\mathbf{R}) &= n_0(\mathbf{R} + \mathbf{T}(\mathbf{R})) = \\ &= c + \frac{1}{2} \sum_j [Q(\mathbf{k}_j) e^{i\mathbf{k}_j(\mathbf{R} + \mathbf{T}(\mathbf{R}))} + Q^*(\mathbf{k}_j) e^{-i\mathbf{k}_j(\mathbf{R} + \mathbf{T}(\mathbf{R}))}]. \end{aligned} \quad (12.2)$$

Формулу (12.2) удобно переписать в виде суперпозиции плоских концентрационных волн:

$$n_{\text{афд}}(\mathbf{R}) = c + \frac{1}{2N} \sum_j Q(\mathbf{k}_j) \sum_{\boldsymbol{\tau}} [S_{\mathbf{k}_j}(\boldsymbol{\tau}) e^{i(\mathbf{k}_j + \boldsymbol{\tau})\mathbf{R}} + S_{\mathbf{k}_j}^*(\boldsymbol{\tau}) e^{-i(\mathbf{k}_j + \boldsymbol{\tau})\mathbf{R}}], \quad (12.3)$$

где

$$S_{\mathbf{k}_j}(\boldsymbol{\tau}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k}_j\mathbf{T}(\mathbf{R})] \exp(-i\boldsymbol{\tau}\mathbf{R}) \quad (12.4)$$

— структурный фактор системы антифазных доменов. Суммирование в (12.3) по $\boldsymbol{\tau}$ производится по всем точкам квазиконтинуума в первой зоне Бриллюэна.

В приближении самосогласованного поля выражение для свободной энергии произвольного распределения атомов дается формулой (10.5). В частности, эта формула определяет изменение свободной энергии при образовании антифазных доменов. Образование антифазных доменов, состоящих из целого числа элементарных ячеек сверхструктуры, не может изменить двух последних слагаемых в (10.5), так как они являются локальными функциями координат узлов. Поэтому мы можем ограничиться рассмотрением только первого слагаемого — внутренней энергии, имеющей вид (10.6). Подставляя (12.3) в выражение (10.6), получим:

$$U = \frac{1}{2} V(0) c^2 + \frac{1}{2N} \sum_{j, \boldsymbol{\tau}} V(\mathbf{k}_j + \boldsymbol{\tau}) |Q(\mathbf{k}_j)|^2 |S_{\mathbf{k}_j}(\boldsymbol{\tau})|^2. \quad (12.5)$$

Рассмотрим одномерную антифазную структуру, в которой все антифазные границы параллельны одной и той же кристаллографической плоскости. Тогда квадрат модуля структурного фактора $|S_{\mathbf{k}_j}(\boldsymbol{\tau})|^2$ отличен от нуля в малой области обратного простран-

ства вблизи $\tau = 0$. Эта область имеет вид бесконечно тонкого стержня, нормального к антифазным границам. Длина стержня конечна и имеет порядок $2\pi/D$, где D — характерная толщина доменов. Суммирование в (12.5) по τ , таким образом, производится, по существу, в пределах этого стержня вблизи $\tau = 0$. Так как функция $V(\mathbf{k})$ существенно изменяется на расстояниях порядка $2\pi a^* \approx \approx 2\pi/a$, где a — параметр решетки Изинга, а величина τ изменяется в существенно меньшем интервале $\Delta\tau \sim 2\pi/D$, то функция $V(\mathbf{k}_j + \tau)$ может быть разложена в ряд Тейлора по τ (соответствующий параметр малости есть величина $\frac{\Delta\tau}{2\pi a^*} \sim \frac{1/D}{1/a} \sim \frac{a}{D} \ll 1$). Ограничиваясь первым членом разложения функции $V(\mathbf{k}_j + \tau)$, перепишем выражение (12.5) в форме

$$U = \frac{1}{2} V(0) c^2 + \frac{1}{2} \sum_j V(\mathbf{k}_j) |Q(\mathbf{k}_j)|^2 \frac{1}{N} \sum_{\tau} |S_{\mathbf{k}_j}(\tau)|^2 + \\ + \frac{1}{2} \sum_j \left(v(\mathbf{k}_j), A_{\mathbf{k}_j}(\{\mathbf{T}(\mathbf{R})\}) \right) |Q(\mathbf{k}_j)|^2, \quad (12.6)$$

где

$$v(\mathbf{k}) = \frac{\partial V(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (12.7)$$

а

$$A_{\mathbf{k}}(\{\mathbf{T}(\mathbf{R})\}) = \frac{1}{N} \sum_{\tau} \tau |S_{\mathbf{k}}(\tau)|^2 \quad (12.8)$$

есть вектор, являющийся функционалом от $\mathbf{T}(\mathbf{R})$. Учитывая тождество

$$\sum_{\tau} |S_{\mathbf{k}_j}(\tau)|^2 \equiv N$$

(справедливость этого тождества может быть проверена прямым вычислением), легко убедиться в том, что первые два слагаемых в (12.6) есть энергия однородной сверхструктуры, не содержащей антифазных доменов. Третье слагаемое в (12.6) есть интересующее нас изменение внутренней энергии ΔU , обусловленное образованием антифазных доменов:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \sum_j v(\mathbf{k}_j) |Q(\mathbf{k}_j)|^2 A_{\mathbf{k}_j}(\{\mathbf{T}(\mathbf{R})\}). \quad (12.9)$$

Энергия образования антифазной структуры (12.9) также является функционалом от функции распределения антифазных доменов $\mathbf{T}(\mathbf{R})$.

Представим функцию $|S_k(\tau)|^2$ в виде суммы симметричной и антисимметричной частей:

$$|S_k(\tau)|^2 = \frac{1}{2} \left[|S_k(\tau)|^2 + |S_k(-\tau)|^2 \right] + \frac{1}{2} \left[|S_k(\tau)|^2 - |S_k(-\tau)|^2 \right]. \quad (12.10)$$

Подставляя (12.10) в (12.8), получим:

$$A_k(\{T(\mathbf{R})\}) = B_k(\{T(\mathbf{R})\}), \quad (12.11)$$

где

$$B_k(\{T(\mathbf{R})\}) = \frac{1}{2N} \sum_{\tau} \tau \left[|S_k(\tau)|^2 - |S_k(-\tau)|^2 \right]. \quad (12.12)$$

Подставляя (12.11) в (12.9), получим:

$$\Delta U = \frac{1}{2N} \sum_j |Q(\mathbf{k}_j)|^2 \left(\mathbf{v}(\mathbf{k}_j), B_{\mathbf{k}_j}(\{T(\mathbf{R})\}) \right). \quad (12.13)$$

Устойчивость однородной сверхструктуры относительно образования антифазной структуры означает, что $\Delta U > 0$ для любой функции распределения $T(\mathbf{R})$. Рассмотрим, например, систему антифазных доменов, удовлетворяющую следующему условию:

$$T_1(-\mathbf{R}) = -T_1(\mathbf{R}) \quad (12.14)$$

(напоминаем, что антифазные сдвиги считаются различными, если они не отличаются друг от друга на вектор трансляции сверхструктуры). Если при этом окажется, что $\Delta U(\{T_1(\mathbf{R})\}) < 0$, то последнее автоматически доказывает неустойчивость однородного состояния сверхструктуры. Если же окажется, что $\Delta U(\{T_1(\mathbf{R})\}) > 0$, то мы всегда можем выбрать систему антифазных доменов, описываемую функцией

$$T_2(\mathbf{R}) = -T_1(\mathbf{R}). \quad (12.15)$$

При этом, пользуясь свойством (12.14) функции $T_1(\mathbf{R})$, определением (12.12) функции $B_k(\{T(\mathbf{R})\})$ и определением (12.4) структурного фактора $S_k(\tau)$, получим:

$$B_k(\{T_2(\mathbf{R})\}) = B_k(\{-T_1(\mathbf{R})\}) = -B_k(\{T_1(\mathbf{R})\}). \quad (12.16)$$

Подставляя (12.16) в (12.13) и пользуясь тем, что $\Delta U(\{T_1(\mathbf{R})\}) > 0$, приходим к неравенству:

$$\Delta U(\{T_2(\mathbf{R})\}) = \Delta U(\{-T_1(\mathbf{R})\}) = -\Delta U(\{T_1(\mathbf{R})\}) < 0. \quad (12.17)$$

Если ΔU не есть тождественный нуль, то неравенство (12.17) доказывает неустойчивость сверхструктуры относительно образования антифазных доменов. Для того же, чтобы $\Delta U = 0$, необходимо обеспечить выполнение равенства

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}_j) = \frac{\partial V(\mathbf{k}_j)}{\partial \mathbf{k}_j} = 0 \quad (12.18)$$

для всех сверхструктурных волновых векторов k_j (см. определение (12.13)).

Рассуждения, проведенные выше, показывают, что необходимым условием стабильного существования однородной сверхструктуры является требование, чтобы фурье-компонента энергии смещения $V(k)$ имела бы минимум во всех точках обратного пространства неупорядоченной фазы (решетки Изинга), отвечающих положениям сверхструктурных векторов обратной решетки k_j . В противоположном случае сверхструктура оказывается неустойчивой относительно образования антифазной структуры¹⁾. Этот критерий может применяться по отношению к любым сверхструктурам, вне зависимости от того, как далеко они находятся от точки фазового перехода второго или первого рода.

Существуют два типа экстремумов функции $V(k)$. Первый тип экстремумов может реализоваться в произвольных точках обратного пространства. Их положение зависит от конкретного вида потенциалов межатомного взаимодействия $\tilde{V}(R - R')$ и изменяется при изменении последних. Второй тип экстремумов реализуется в «особых» точках обратной решетки неупорядоченного кристалла. Их положение не зависит от вида потенциалов взаимодействия и определяется только симметрией решетки Изинга. Поэтому малые изменения внешних термодинамических параметров (например, T и c) и, следовательно, эффективных потенциалов $\tilde{V}(R - R')$ не могут привести к смещению экстремумов (в частности минимумов) этого типа в обратном пространстве.

В работах [71, 80] было показано, что значения волновых векторов k_j , отвечающих положениям «особых» точек, в которых функция $V(k)$ всегда имеет экстремум, определяются критерием Е. М. Лифшица: точечная группа вектора k_0 содержит пересекающиеся в одной точке элементы симметрии. Доказательство этого утверждения для функции $V(k)$ полностью совпадает с соответствующим доказательством, приведенным на стр. 53—54.

Все упорядоченные фазы можно классифицировать по типам минимумов, находящихся в положениях сверхструктурных векторов обратной решетки. К первому типу сверхструктур относятся те из них, для которых положение одного или нескольких сверхструктурных векторов обратной решетки не совпадает с «особыми» точками в обратном пространстве неупорядоченной фазы, удовлетворяющими критерию Лифшица. Ко второму типу сверхструктур относятся те из них, в которых все сверхструктурные векторы обратной решетки удовлетворяют критерию Лифшица.

Эта классификация не является формальной. Она определяет различие в физическом поведении упорядоченных фаз при изменении температуры, состава и давления. Сверхструктуры, принад-

¹⁾ Если в положениях некоторых сверхструктурных векторов обратной решетки функция $V(k)$ имеет экстремум другого типа, например, максимумы или седловые точки, то можно показать, что и в этом случае однородная сверхструктура неустойчива относительно образования антифазных доменов.

лежащие к первому типу, неустойчивы относительно сколь угодно малого внешнего воздействия. Такое воздействие приводит к смещению минимума из положений \mathbf{k}_j и, следовательно, к появлению ненулевого значения $\partial V(\mathbf{k}_j)/\partial \mathbf{k}_j$. Последнее означает, что однородное состояние сверхструктуры оказывается неустойчивым относительно образования антифазных доменов. Можно думать, что антифазные границы образуются при этом системы антифазных доменов располагаются периодическим образом, формируя так называемые периодические антифазы. Период периодической антифазы имеет порядок $2\pi/\Delta k$, где Δk — величина смещения минимума $V(\mathbf{k})$ из положения сверхструктурного узла обратной решетки однородной сверхструктуры. Геометрия таких периодических антифаз должна быть чувствительна к изменениям температуры, состава и давления.

Сверхструктуры, принадлежащие ко второму типу, напротив, устойчивы относительно образования антифазных доменов в широком интервале температур, составов и давлений. Эти фазы термодинамически устойчивы в однородном состоянии, так как все точки обратного пространства, в которых находятся сверхструктурные узлы обратной решетки, удовлетворяют критерию Лифшица, и, следовательно, находящиеся в этих точках минимумы функции $V(\mathbf{k})$ не могут сместиться при внешних воздействиях. Именно фазы, принадлежащие ко второму типу, как правило, используются в качестве классических примеров, которые приводятся при иллюстрации фазовых переходов порядок — беспорядок.

С первого взгляда может показаться, что сформулированное выше необходимое условие термодинамической устойчивости однородной сверхструктуры (критерий Лифшица) является слишком жестким. Мы, например, можем рассуждать следующим образом. Рассмотрим сверхструктуру в решетке Изинга, которая образуется в два этапа. На первом этапе образуется первичная сверхструктура. Ее сверхструктурные узлы обратной решетки («первичные» узлы) удовлетворяют критерию Лифшица. На втором этапе появляется вторичная сверхструктура. Она является сверхструктурой не только по отношению к решетке Изинга, но и по отношению к первичной сверхструктуре. Формирование вторичной сверхструктуры сопровождается появлением соответствующих дополнительных «вторичных» сверхструктурных узлов обратной решетки. Предположим, что «вторичные» сверхструктурные узлы не удовлетворяют критерию Лифшица. Тогда, пользуясь результатами развитой выше теории, можно сделать вывод, что вторичная сверхструктура будет неустойчива относительно образования антифазных доменов.

С другой стороны, принимая решетку первичной сверхструктуры за новую решетку Изинга, мы, казалось бы, можем прийти к противоположному выводу, что вторичная сверхструктура является устойчивой относительно образования антифазных доменов. Для этого необходимо рассмотреть случай, когда «вторичные» сверхструктурные узлы обратной решетки не удовлетворяют критерию Лифшица в исходной решетке Изинга, но удовлетворяют ему в новой решетке Изинга. В этой ситуации вторичная сверхструктура, казалось, должна быть устойчивой относительно образования антифазных доменов.

Несмотря на кажущуюся строгость последнего рассуждения, оно не является верным. Разгадка этого парадокса заключается в том, что в двух предложенных рассуждениях мы по существу рассматриваем устойчивость

вторичной сверхструктуры относительно различных антифазных доменов. В первом случае мы рассматриваем домены, отвечающие всем возможным антифазным сдвигам T_α — трансляциям исходной решетки Изинга. Во втором случае мы рассматриваем только часть доменов, а именно, те из них, которые отвечают не всем возможным антифазным сдвигам во вторичной сверхструктуре, а лишь тем из них, которые являются трансляциями новой решетки Изинга (т. е. трансляциям первичной сверхструктуры, которые, по определению, кратны трансляциям исходной решетки Изинга). В этой ситуации мы фактически не требуем устойчивости вторичной сверхструктуры относительно антифазных сдвигов — трансляций исходной решетки Изинга, которые не являются трансляциями первичной сверхструктуры. Естественно, что получаемый таким образом критерий устойчивости однородного состояния вторичной сверхструктуры является менее жестким, чем он должен быть на самом деле. Именно поэтому он допускает существование устойчивого однородного состояния вторичной сверхструктуры, которое при более детальном исследовании, учитывающем все возможные антифазные сдвиги, оказывается неустойчивым.

Так как количество неэквивалентных «особых» точек (звезд) в обратном пространстве, удовлетворяющих критерию Лифшица, ограничено, то для каждой решетки Изинга имеется реальная возможность определить структуру всех обычных (классических) упорядоченных фаз, устойчивых относительно образования антифазных доменов. Звезды, удовлетворяющие критерию Лифшица, могут быть найдены с помощью Интернациональных таблиц [81], в которых для всех решеток указаны точечные группы всех точек обратного пространства. Зная эти звезды, можно представить вероятность распределения атомов в упорядоченной фазе $n(R)$ в виде (10.9) и затем определить коэффициенты $\gamma_s(j_s)$, воспользовавшись для этой цели условием I (см. § 10).

Полученное выше необходимое условие стабильного существования однородных сверхструктур в решетках Бравэ остается справедливым и для более сложного случая, когда решетка Изинга представляет собой несколько взаимно проникающих простых решеток Бравэ. Последнее связано с тем обстоятельством, что все рассуждения настоящего параграфа остаются полностью справедливыми и по отношению к распределению атомов в каждой из взаимно проникающих решеток Бравэ.

Конкретный пример построения всех сверхструктур в ОЦК и ГЦК растворах замещения и внедрения, устойчивых относительно образования антифазных доменов, будет приведен в следующем параграфе.

§ 13. Сверхструктуры замещения и внедрения в ГЦК и ОЦК решетках, устойчивые относительно образования антифазных доменов

В тех случаях, когда нас интересует атомное строение сверхструктур замещения и внедрения, устойчивых относительно образования антифазных доменов (классических сверхструктур), звезды, определяющие трансляционную симметрию этих сверхструктур

тур, могут быть найдены из теоретических соображений. Согласно результатам предыдущего параграфа, они должны удовлетворять критерию Лифшица. Зная звезды, мы можем воспользоваться методом статических концентрационных волн, изложенным в § 10, и построить распределение атомов в сверхструктурах. Ниже мы проведем эту процедуру для случаев упорядочения в ГЦК и ОЦК растворах замещения и внедрения. Как было показано в § 9, оба типа бинарных растворов могут быть рассмотрены единым образом, если пространственное расположение узлов в растворе замещения и междуузлий внедрения в растворе внедрения описываются одной и той же решеткой (решеткой Изинга). В этой ситуации раствор внедрения можно рассматривать как бинарный раствор замещения, первым компонентом которого являются атомы внедрения, вторым компонентом — вакантные междуузлия внедрения.

Упорядочение в ГЦК растворах

ГЦК растворы замещения и ГЦК растворы внедрения, в которых атомы примеси находятся в октаэдрических междуузлиях, описываются одной и той же простой ГЦК решеткой Изинга. В последней имеются три звезды, удовлетворяющие критерию Лифшица. Это звезды

$$(100), (010), (001) — \text{группа } D_{3h}; \quad (13.1a)$$

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right) — \text{группа } D_{3h}; \quad (13.1б)$$

$$\left(\frac{1}{2} 10\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \bar{1}0\right), \left(10 \frac{1}{2}\right), \left(\bar{1}0 \frac{\bar{1}}{2}\right), \left(0 \frac{1}{2} 1\right), \left(0 \frac{\bar{1}}{2} \bar{1}\right) — \text{группа } D_{2h}. \quad (13.1в)$$

Координаты волновых векторов звезд (13.1a) — (13.1в) даны в базисе $2\pi a_1^*$, $2\pi a_2^*$, $2\pi a_3^*$, где a_1^* , a_2^* , a_3^* — базисные векторы обратной решетки в кубических направлениях ($|a_1^*| = |a_2^*| = |a_3^*| = 1/a$, где a — параметр ГЦК решетки Изинга).

Таким образом, общий вид распределения, описывающего сверхструктуры замещения и внедрения в ГЦК решетке, устойчивые относительно образования антифазных доменов, определяется выражением (10.9), в котором фигурируют только векторы звезд (13.1a) — (13.1в):

$$\begin{aligned} n(\mathbf{R}) = & c + \eta_1 [\gamma_1(1) e^{i2\pi a_1^* \mathbf{R}} + \gamma_1(2) e^{i2\pi a_2^* \mathbf{R}} + \gamma_1(3) e^{i2\pi a_3^* \mathbf{R}}] + \\ & + \eta_2 [\gamma_2(1) e^{i\pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*) \mathbf{R}} + \gamma_2(2) e^{i\pi(-a_1^* + a_2^* + a_3^*) \mathbf{R}} + \\ & + \gamma_2(3) e^{i\pi(a_1^* - a_2^* + a_3^*) \mathbf{R}} + \gamma_2(4) e^{i\pi(a_1^* + a_2^* - a_3^*) \mathbf{R}}] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \eta_3 \left[\gamma_3(1) e^{i2\pi \left(\frac{a_1^*}{2} + a_2^* \right) \mathbf{R}} + \gamma_3(2) e^{i2\pi \left(a_1^* + \frac{a_3^*}{2} \right) \mathbf{R}} + \right. \\
& + \gamma_3(3) e^{i2\pi \left(\frac{a_2^*}{2} + a_3^* \right) \mathbf{R}} + \gamma_3^*(1) e^{-i2\pi \left(\frac{a_1^*}{2} + a_2^* \right) \mathbf{R}} + \\
& \left. + \gamma_3^*(2) e^{-i2\pi \left(a_1^* + \frac{1}{2} a_3^* \right) \mathbf{R}} + \gamma_3^*(3) e^{-i2\pi \left(\frac{1}{2} a_2^* + a_3^* \right) \mathbf{R}} \right]. \quad (13.2)
\end{aligned}$$

В выражении (13.2) \mathbf{R} — вектор, определяющий положение узлов ГЦК решетки, $n(\mathbf{R})$ — вероятность обнаружить атом сорта A в узле \mathbf{R} раствора замещения или же вероятность найти атом внедрения в междоузлии \mathbf{R} ГЦК решетки октаэдрических междоузлий. Принимая для вектора \mathbf{R} выражение (10.18) и учитывая свойство (2.15) базисных векторов обратной решетки \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* , перепишем (13.2) в виде

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{R}) = n(x, y, z) = & c + \eta_1 [\gamma_1(1) e^{i2\pi x} + \gamma_1(2) e^{i2\pi y} + \gamma_1(3) e^{i2\pi z}] + \\
& + \eta_2 [\gamma_2(1) e^{i\pi(x+y+z)} + \gamma_2(2) e^{i\pi(-x+y+z)} + \gamma_2(3) e^{i\pi(x-y+z)} + \\
& + \gamma_2(4) e^{i\pi(x+y-z)}] + \frac{1}{2} \eta_3 [\gamma_3(1) e^{i\pi(x+2y)} + \gamma_3(2) e^{i\pi(2x+z)} + \\
& + \gamma_3(3) e^{i\pi(y+2z)} + \gamma_3^*(1) e^{-i\pi(x+2y)} + \gamma_3^*(2) e^{-i\pi(2x+z)} + \\
& + \gamma_3^*(3) e^{-i\pi(y+2z)}], \quad (13.3)
\end{aligned}$$

где x, y, z — координаты узлов ГЦК решетки.

Сначала выпишем все распределения $n(x, y, z)$, зависящие только от одного параметра дальнего порядка. Остальные параметры дальнего порядка положим равными нулю. При этом получим:

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 [\gamma_1(1) e^{i2\pi x} + \gamma_1(2) e^{i2\pi y} + \gamma_1(3) e^{i2\pi z}]; \quad (13.4)$$

$$\begin{aligned}
n(x, y, z) = c + \eta_2 [\gamma_2(1) e^{i2\pi(x+y+z)} + \gamma_2(2) e^{i\pi(-x+y+z)} + \\
+ \gamma_2(3) e^{i\pi(x-y+z)} + \gamma_2(4) e^{i\pi(x+y-z)}]; \quad (13.5)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n(x, y, z) = c + \frac{1}{2} \eta_3 [\gamma_3(1) e^{i\pi(x+2y)} + \gamma_3(2) e^{i\pi(2x+z)} + \\
+ \gamma_3(3) e^{i\pi(y+2z)} + \text{компл. сопр.}]. \quad (13.6)
\end{aligned}$$

Для того, чтобы построить все сверхструктуры, зависящие от одного параметра дальнего порядка, надо подобрать коэффициенты $\gamma_s(j_s)$ таким образом, чтобы в соответствии с условием I (см. § 10) функции $n(x, y, z)$ в (13.4) — (13.6) принимали бы только два значения на множестве всех узлов ГЦК решетки Изинга. Процедура подбора коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ была подробно проведена ранее для распределения (13.4) (см. выражения (10.26) — (10.38)). Этот анализ показывает, что функция (13.4) дает два упорядочен-

ных распределения атомов, удовлетворяющих условию I:

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 [e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}]$$

$$(\gamma_1(1) = \gamma_1(2) = \gamma_1(3) = \gamma_1) \quad (13.7)$$

и

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi z} \quad (\gamma_1(4) = \gamma_2(2) = 0, \gamma_1(3) = \gamma_1). \quad (13.8)$$

Аналогичным образом можно показать, что функция (13.5) удовлетворяет условию I (принимает только два значения на множестве всех узлов решетки) в двух случаях:

$$n(x, y, z) = c + \eta_2 \gamma_2 \exp \{i\pi(x + y + z)\}$$

$$(\gamma_2(2) = \gamma_2(3) = \gamma_2(4) = 0, \gamma_2(1) = \gamma_2) \quad (13.9)$$

и

$$n(x, y, z) = c + \eta_2 \gamma_2 [e^{i\pi(x+y+z)} + e^{i\pi(-x+y+z)} + e^{i\pi(x-y+z)} - e^{i\pi(x+y-z)}]$$

$$(\gamma_2(1) = \gamma_2(2) = \gamma_2(3) = -\gamma_2(4) = \gamma_2). \quad (13.10)$$

Функция (13.6) удовлетворяет условию I только в одном случае, если

$$n(x, y, z) = c + \eta_3 \gamma_3 [\cos \pi(z + 2x) + \sin \pi(z + 2x)]$$

$$(\gamma_3(1) = \gamma_3(3) = 0, \gamma_3(2) = \gamma_3 - i\gamma_3). \quad (13.11)$$

Параметры дальнего порядка η_1 , η_2 и η_3 в распределениях (13.7) — (13.11) определены неоднозначно — с точностью до постоянных множителей γ_1 , γ_2 и γ_3 . Эти множители удобно выбрать таким образом, чтобы параметры дальнего порядка были бы равны единице в полностью упорядоченном состоянии (под полностью упорядоченным состоянием мы понимаем состояние сплава стехиометрического состава $c = c_{st}$, которое описывается вероятностями $n(x, y, z)$, принимающими только два значения — 0 и 1). При таком определении параметров дальнего порядка имеем:

$$\text{в распределении (13.7)} \quad c_{st} = 1/4, \gamma_1 = 1/4; \quad (13.12)$$

$$\text{в распределении (13.8)} \quad c_{st} = 1/2, \gamma_1 = 1/2; \quad (13.13)$$

$$\text{в распределении (13.9)} \quad c_{st} = 1/2, \gamma_2 = 1/2; \quad (13.14)$$

$$\text{в распределении (13.10)} \quad c_{st} = 1/2, \gamma_2 = 1/2; \quad (13.15)$$

$$\text{в распределении (13.11)} \quad c_{st} = 1/2, \gamma_3 = 1/2. \quad (13.16)$$

Температурную зависимость параметров дальнего порядка в распределениях (13.7) — (13.11) можно получить с помощью уравнений самосогласованного поля (10.15), подобно тому, как в §10 было получено уравнение (10.21) для параметра дальнего порядка η_1 в распределении (13.7). Поступая аналогичным образом для распределений (13.8) — (13.11) при значениях констант $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 1/2$, приходим к трансцендентному уравнению,

общему для этих распределений:

$$\ln \frac{\left(1 - c - \frac{1}{2} \eta_s\right) \left(c - \frac{1}{2} \eta_s\right)}{\left(1 - c + \frac{1}{2} \eta_s\right) \left(c + \frac{1}{2} \eta_s\right)} = \frac{V(\mathbf{k}_s)}{\kappa T} \eta_s \quad \text{при } s = 1, 2, 3, \quad (13.17)$$

где

$$\mathbf{k}_1 = 2\pi\mathbf{a}_1^*; \quad \mathbf{k}_2 = \pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*); \quad \mathbf{k}_3 = \pi(\mathbf{a}_1^* + 2\mathbf{a}_2^*), \quad (13.18)$$

$$V(\mathbf{k}_s) = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}_s \mathbf{R}}. \quad (13.19)$$

Уравнение (13.17) при $s = 1$ описывает температурную зависимость параметра η_1 в упорядоченном распределении (13.8), при $s = 2$ — параметра η_2 в двух распределениях — (13.9) и (13.10), при $s = 3$ — параметра η_3 в распределении (13.11). Уравнение (13.17) справедливо при наличии взаимодействия в произвольном числе координационных сфер.

Из (13.19) следует, что

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}_1) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}(\mathbf{R}) e^{-i2\pi\mathbf{a}_1^* \mathbf{R}} = \sum_{x,y,z} \mathcal{V}(x, y, z) e^{-i2\pi x} = \\ &= -4w_1 + 6w_2 - 8w_3 + 12w_4 + \dots; \quad (13.20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}_2) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}(\mathbf{R}) e^{-i\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*) \mathbf{R}} = \\ &= \sum_{x,y,z} \mathcal{V}(x, y, z) e^{-i\pi(x+y+z)} = -6w_2 + 12w_4 + \dots; \quad (13.21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}_3) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}(\mathbf{R}) e^{-i\pi(\mathbf{a}_1^* + 2\mathbf{a}_2^*) \mathbf{R}} = \\ &= \sum_{x,y,z} \mathcal{V}(x, y, z) e^{-i\pi(x+2y)} = -4w_1 + 2w_2 - 8w_3 - 4w_4 + \dots, \quad (13.22) \end{aligned}$$

где w_1, w_2, w_3, \dots — энергии смещения в первой, второй, третьей и т. д. координационных сферах. Принимая в (13.20) — (13.22) приближение ближайших соседей, т. е. полагая $w_1 > 0$, а $w_2 = w_3 = w_4 = \dots = 0$, и подставляя (13.20) — (13.22) в (13.17), получим предельный переход к уравнениям теории Горского — Брэгга — Вильямса.

Интересно отметить, что хотя распределения вероятностей (13.9) и (13.10) описывают совершенно различные упорядоченные структуры, их параметры дальнего порядка η_2 определяются одним уравнением (13.17) с одним и тем же энергетическим параметром $V(\mathbf{k}_2) = V(\mathbf{k}_2)$. Последнее означает, что оба распределения в приближении самосогласованного поля имеют одинаковую свободную энергию. Для того чтобы установить, какое из них является более стабильным, необходимо учесть корреляционные эффекты в свободной энергии.

Для распределений, зависящих от двух параметров дальнего порядка, коэффициенты $\gamma_s(j_s)$ в (13.3) подбираются таким образом, чтобы вероятность $n(x, y, z)$ принимала бы в соответствии с условием I (см. § 10) три различных значения на множестве всех узлов решетки Изинга. При этом получим:

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 [e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}] + \eta_2 \gamma_2 [e^{i\pi(x+y+z)} + e^{i\pi(-x+y+z)} + e^{i\pi(x-y+z)} + e^{i\pi(x+y-z)}] \quad (13.23)$$

$$(\gamma_1(1) = \gamma_1(2) = \gamma_1(3) = \gamma_1; \quad \gamma_2(1) = \gamma_2(2) = \gamma_2(3) = \gamma_2(4) = \gamma_2);$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi z} + \eta_2 \gamma_2 [e^{i\pi(x+y+z)} + e^{i\pi(x+y-z)}] \quad (13.24)$$

$$(\gamma_1(1) = \gamma_1(2) = 0; \quad \gamma_1(3) = \gamma_1; \quad \gamma_2(2) = \gamma_2(3) = 0; \quad \gamma_2(1) = \gamma_2(4) = \gamma_2);$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi z} + \eta_3 \gamma_3 \cos \pi(z + 2x) \quad (13.25)$$

$$(\gamma_1(1) = \gamma_1(2) = 0; \quad \gamma_1(3) = \gamma_1; \quad \gamma_3(1) = \gamma_3(3) = 0; \quad \gamma_3(2) = \gamma_3).$$

Уравнение самосогласованного поля (10.15) для распределения (13.23) имеет вид

$$\begin{aligned} c + \eta_1 \gamma_1 [e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}] + \\ + \eta_2 \gamma_2 [e^{i\pi(x+y+z)} + e^{i\pi(-x+y+z)} + e^{i\pi(x-y+z)} + e^{i\pi(x+y-z)}] = \\ = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)c}{\kappa T} + \frac{V(\mathbf{k}_1) \eta_1 \gamma_1}{\kappa T} (e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{V(\mathbf{k}_2)}{\kappa T} \eta_2 \gamma_2 (e^{i\pi(-x+y+z)} + e^{i\pi(x-y+z)} + e^{i\pi(x+y+z)} + e^{i\pi(x+y-z)}) \right] + 1 \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (13.26)$$

где векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 определены в (13.18).

Придавая координатам узлов (x, y, z) в уравнении (13.26) все возможные численные значения, получим систему трех трансцендентных уравнений (по числу значений, принимаемых вероятностью $n(x, y, z)$) относительно μ , $\eta_1 \gamma_1$, $\eta_2 \gamma_2$:

$$c + 3\eta_1 \gamma_1 + 4\eta_2 \gamma_2 = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)c}{\kappa T} + \right. \right. \\ \left. \left. + 3 \frac{V(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_1 \gamma_1 + 4 \frac{V(\mathbf{k}_2)}{\kappa T} \eta_2 \gamma_2 \right] + 1 \right\}^{-1},$$

$$\begin{aligned} c + 3\eta_1 \gamma_1 - 4\eta_2 \gamma_2 = \\ = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)c}{\kappa T} + 3 \frac{V(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_1 \gamma_1 - 4 \frac{V(\mathbf{k}_2)}{\kappa T} \eta_2 \gamma_2 \right] + 1 \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (13.27)$$

$$c - \eta_1 \gamma_1 = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)c}{\kappa T} - \frac{V(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_1 \gamma_1 \right] + 1 \right\}^{-1}.$$

Исключая из системы (13.27) величину $\left(-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{V(0)c}{\kappa T} \right)$, приходим к системе двух трансцендентных уравнений относительно

параметров $\eta_1\gamma_1$ и $\eta_2\gamma_2$:

$$\ln \frac{(1-c-3\eta_1\gamma_1-4\eta_2\gamma_2)(c+3\eta_1\gamma_1-4\eta_2\gamma_2)}{(1-c-3\eta_1\gamma_1+4\eta_2\gamma_2)(c+3\eta_1\gamma_1+4\eta_2\gamma_2)} = 8 \frac{\Gamma(k_2)}{\kappa T} \eta_2\gamma_2, \quad (13.28a)$$

$$\ln \frac{(1-c-3\eta_1\gamma_1+4\eta_2\gamma_2)(c-\eta_1\gamma_1)}{(1-c+\eta_1\gamma_1)(c+3\eta_1\gamma_1-4\eta_2\gamma_2)} = \frac{4V(k_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1 - \frac{4V(k_2)}{\kappa T} \eta_2\gamma_2. \quad (13.28b)$$

Систему уравнений (13.28) можно упростить, выразив $\eta_2\gamma_2$ через $\eta_1\gamma_1$:

$$4\eta_2\gamma_2 = \left[\frac{\left(\frac{1-c+\eta_1\gamma_1}{c-\eta_1\gamma_1} \right)^2 (c+3\eta_1\gamma_1)^2 \exp\left(8 \frac{V(k_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1\right) - (1-c-3\eta_1\gamma_1)^2}{\left(\frac{1-c+\eta_1\gamma_1}{c-\eta_1\gamma_1} \right)^2 \exp\left(8 \frac{V(k_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1\right) - 1} \right]^{1/2}. \quad (13.29)$$

Используя (13.29) в (13.28a), мы сведем систему двух уравнений к одному уравнению относительно параметра дальнего порядка $\eta_1\gamma_1$.

В системе уравнений (13.28) параметры дальнего порядка η_1 и η_2 определены с точностью до постоянных множителей γ_1 и γ_2 . Если для η_1 и η_2 принять обычную нормировку, когда в полностью упорядоченном состоянии $\eta_1 = \eta_2 = 1$, то в уравнениях (13.28) необходимо положить $\gamma_1 = \gamma_2 = 1/8$. Последние численные значения при стехиометрическом составе

$$c = c_{st} = 1/8 \quad (13.30)$$

обеспечивают равенство вероятностей $n(x, y, z)$ либо нулю, либо единице.

Аналогичным образом уравнение (10.15) для распределения вероятностей (13.24) может быть сведено к системе трансцендентных уравнений относительно параметров дальнего порядка η_1 и η_2 :

$$\ln \frac{(1-c-\eta_1\gamma_1-2\eta_2\gamma_2)(c+\eta_1\gamma_1-2\eta_2\gamma_2)}{(1-c-\eta_1\gamma_1+2\eta_2\gamma_2)(c+\eta_1\gamma_1+2\eta_2\gamma_2)} = \frac{4V(k_2)}{\kappa T} \eta_2\gamma_2, \quad (13.31)$$

$$\ln \frac{(1-c-\eta_1\gamma_1+2\eta_2\gamma_2)(c-\eta_1\gamma_1)}{(1-c+\eta_1\gamma_1)(c+\eta_1\gamma_1-2\eta_2\gamma_2)} = \frac{2V(k_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1 - \frac{2V(k_2)}{\kappa T} \eta_2\gamma_2.$$

Обычной нормировке параметров дальнего порядка отвечает выбор коэффициентов $\gamma_1 = \gamma_2 = 1/4$. При этом полный порядок ($\eta_1 = \eta_2 = 1$) достигается при $T = 0^\circ \text{K}$ и стехиометрическом составе

$$c = c_{st} = 1/4. \quad (13.32)$$

Наконец, для распределения (13.25) может быть получена система двух трансцендентных уравнений относительно парамет-

ров дальнего порядка η_1 и η_3 :

$$\ln \frac{(1-c-\eta_1\gamma_1-\eta_3\gamma_3)(c+\eta_1\gamma_1-\eta_3\gamma_3)}{(1-c-\eta_1\gamma_1+\eta_3\gamma_3)(c+\eta_1\gamma_1+\eta_3\gamma_3)} = \frac{2V(k_3)}{\kappa T} \eta_3\gamma_3, \quad (13.33)$$

$$\ln \frac{(1-c-\eta_1\gamma_1+\eta_3\gamma_3)(c-\eta_1\gamma_1)}{(1-c+\eta_1\gamma_1)(c+\eta_1\gamma_1-\eta_3\gamma_3)} = \frac{2V(k_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1 - \frac{V(k_3)}{\kappa T} \eta_3\gamma_3.$$

Обычная нормировка параметров η_1 и η_3 отвечает выбору коэффициентов $\gamma_1 = 1/4$, $\gamma_3 = 1/2$. Стехиометрический состав сверхструктуры, описываемой распределением вероятностей (13.25), равен

$$c = c_{st} = 1/4. \quad (13.34)$$

Подытоживая результаты, полученные выше, мы приходим к выводу, что функции (13.7) — (13.11) и (13.23) — (13.25) определяют распределение атомов в упорядоченных фазах замещения и внедрения (распределение атомов по подрешеткам, на которые разбивается решетка Изинга при упорядочении), уравнения (13.17), (13.28), (13.31), (13.33) — температурную и концентрационную зависимость параметров дальнего порядка, выражения (13.12) — (13.16), (13.30), (13.32), (13.34) — стехиометрический состав упорядоченных фаз.

Кристаллографическая структура упорядоченных фаз, отвечающих распределению вероятностей (13.7) — (13.11) и (13.23) — (13.25), может быть получена следующим образом. Вероятности (13.7) — (13.14), зависящие от одного параметра дальнего порядка, в соответствии с условием I принимают два значения на множестве всех узлов ГЦК решетки Изинга и, следовательно, описывают упорядоченные фазы, состоящие из двух подрешеток. Каждая из этих подрешеток характеризуется своей вероятностью заполнения узлов. Последнее обстоятельство позволяет довольно просто построить соответствующие сверхструктуры замещения и внедрения. Для построения сверхструктуры замещения необходимо заполнить все узлы одной подрешетки атомами сорта *A*, второй подрешетки — атомами сорта *B*. В сверхструктурах внедрения решетка Изинга определяет положение всех октаэдрических междоузлий внедрения. Поэтому разбиение решетки Изинга на две подрешетки описывает разбиение на две подрешетки системы узлов, образуемых октаэдрическими междоузлиями. Сверхструктура внедрения может быть получена в результате заполнения атомами внедрения узлов первой подрешетки. Узлы второй подрешетки при этом сохраняются вакантными.

Процедура определения структуры упорядоченных фаз показывает, что каждому распределению (13.7) — (13.11) отвечают две сверхструктуры — сверхструктура замещения и изоморфная ей сверхструктура внедрения. Этот изоморфизм носит не только кристаллогеометрический, но и термодинамический характер (изо-

морфные сверхструктуры замещения и внедрения описываются одними и теми же уравнениями (13.17) и одним и тем же выражением для свободной энергии).

Распределения вероятностей (13.23) — (13.25), зависящие от двух параметров дальнего порядка, в соответствии с условием I принимают только три различных значения и, следовательно, описывают упорядоченные фазы, состоящие из трех подрешеток. Заполняя одну из этих подрешеток атомами сорта A , а две другие

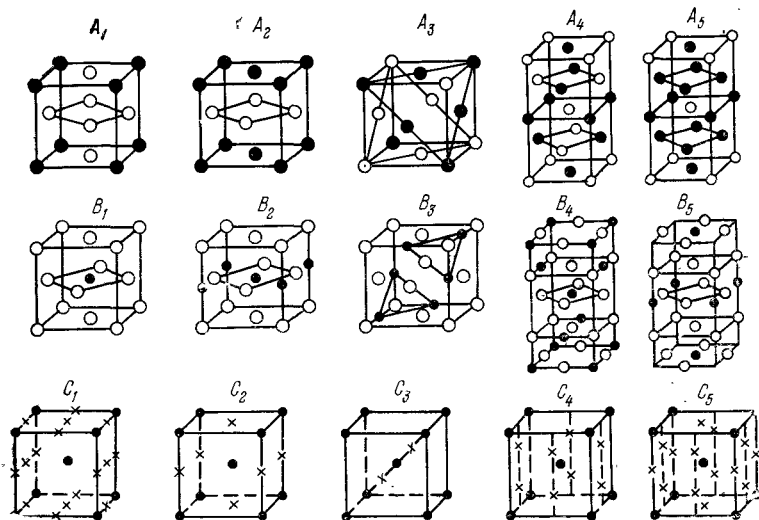


Рис. 27. Расположение атомов в сверхструктурах замещения (A) и изоморфных им сверхструктурах внедрения (B) в ГЦК решетке, устойчивых относительно образования антифазных доменов. На рисунках C изображена обратная решетка, соответствующая сверхструктурам A и B (черные кружки отвечают положениям структурных отражений, крестики — сверхструктурных отражений).

подрешетки — атомами сорта B , получим соответствующую сверхструктуру замещения. Аналогично этому, заполняя первую подрешетку ГЦК решетки октаэдрических междоузлий атомами внедрения и оставляя вакантными междоузлия двух остальных подрешеток, получим изоморфную сверхструктуру внедрения.

Используя принципы построения сверхструктур, изложенные выше, легко убедиться в том, что распределение вероятности (13.7) в ГЦК решетке описывает сверхструктуру замещения типа Cu_3Au (рис. 27, A_1). Если рассматривать функцию $n(x, y, z)$ как вероятность распределения атомов внедрения в октаэдрических междоузлиях ГЦК решетки, то выражение (13.7) описывает сверхструктуру внедрения либо Me_4X (Me — символ атома «остова», X — атома внедрения), либо же Me_4X_3 . Обе фазы Me_4X и Me_4X_3 эквивалентны (антиизоморфны), так как могут быть получены друг из

друга в результате замены атомов внедрения на вакансии атомов внедрения и наоборот. Сверхструктура внедрения Me_4X приведена на рис. 27, B_1 . Она была обнаружена в системах Fe—N, Ni—N, Nb—C и Ta—C (Fe_4N [4], Ni_4N I [82], Nb_4C_3 и Ta_4C [83]).

Распределение (13.8) описывает сверхструктуру замещения типа $CuAuI$ и изоморфную ей сверхструктуру внедрения типа $(Ni, Fe)_2N$ [82] (см. рис. 27, A_2 и 27, B_2 соответственно). Распределение (13.9) описывает вероятности распределения атомов одного компонента по узлам ГЦК решетки в сверхструктуре типа $CuPt$ (ее элементарная ячейка изображена на рис. 27, A_3) и сверхструктуру внедрения типа Me_2X (рис. 27, B_3). Распределению (13.10) отвечают сложные сверхструктуры типа AB (замещения) и Me_2X (внедрения), содержащие 32 и 48 атомов на элементарную ячейку соответственно. Распределение (13.11) описывает тетрагональную сверхструктуру замещения, элементарная ячейка которой изображена на рис. 27, A_4 . Изоморфная ей сверхструктура внедрения приведена на рис. 27, B_4 .

Распределение (13.23) описывает сверхструктуру замещения A_7B ($CuPt_7$ [85]) и сверхструктуру внедрения Me_8X (Fe_8N [5]) или антиизоморфную ей сверхструктуру Me_8X_7 (V_8C_7 [8]). Распределение (13.24) описывает тетрагональную сверхструктуру замещения типа Cu_3Pt [86] и сверхструктуру внедрения Me_4X или Me_4X_3 . Наконец, распределение (13.25) определяет структуру упорядоченной фазы типа Al_3Ti [87] и Ni_3V [88] (рис. 27, A_5) и сверхструктуры внедрения типа Ni_4N II [82], Nb_4N_3 [7, 90] (рис. 27, B_4).

Полученный список исчерпывает сверхструктуры замещения и внедрения в ГЦК решетке, которые могут быть устойчивыми относительно образования антифазных доменов. Эти сверхструктуры, в частности, могут быть легко идентифицированы с помощью отвечающих им схем обратной решетки, расположенных на рис. 27, C под каждой парой изоморфных сверхструктур замещения и внедрения.

Упорядочение в ОЦК растворах

В ОЦК растворах замещения и внедрения имеются три звезды, удовлетворяющие критерию Лифшица:

$$(111) — \text{группа } O_h; \quad (13.35a)$$

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}\right) — \\ \text{группа } D_{2h}; \quad (13.35б)$$

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right) — \text{группа } T_d. \quad (13.35в)$$

Координаты векторов звезд (13.35а—в) даны в том же базисе векторов обратной решетки, что и координаты звезд в § 11.

Упорядочение в бинарном ОЦК растворе замещения может рассматриваться в простой решетке Изинга (ОЦК решетке). Ситуация оказывается, однако, более сложной, если мы рассматриваем растворы внедрения в ОЦК решетке. В § 11 уже отмечалось, что в этом случае решетка Изинга является сложной. Она представляет собой три смещенных относительно друг друга ОЦК решетки октаэдрических междоузлий и шесть ОЦК решеток тетраэдрических междоузлий. Точно так же, как и в § 11, мы здесь для краткости будем рассматривать растворы внедрения, в которых атомы внедрения могут заполнять преимущественно только одну подрешетку октаэдрических междоузлий. Такие растворы внедрения изоморфны с растворами замещения в ОЦК решетке и могут быть рассмотрены с ними единым образом. При этом, однако, надо иметь в виду, что каждой полученной таким образом фазе внедрения можно сопоставить другие фазы внедрения, в которых атомы внедрения точно таким же образом распределены в остальных октаэдрических или тетраэдрических ОЦК подрешетках междоузлий.

Как отмечалось в § 11, сверхструктуры внедрения могут быть получены тремя способами в результате упорядоченного размещения атомов соответственно в первой, второй и третьей ОЦК подрешетках октаэдрических междоузлий. Эти сверхструктуры кристаллографически различимы (описываются различными пространственными группами), если они не могут быть совмещены друг с другом в результате преобразований симметрии ОЦК решетки растворителя. Из трех видов таких сверхструктур мы, для краткости, будем приводить только один.

Из векторов звезд (13.35а—в) можно с помощью условия I сконструировать шесть распределений, описывающих вероятности распределения атомов по узлам и междоузлиям ОЦК решетки:

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi(x+y+z)}, \quad (13.36)$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_2 \gamma_2 e^{i\pi(y+z)}, \quad (13.37)$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_3 \gamma_3 [\cos \pi(x+y+z) + \sin \pi(x+y+z)], \quad (13.38)$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi(x+y+z)} + \eta_2 \gamma_2 (e^{i\pi(y+z)} + e^{i\pi(y-z)}), \quad (13.39)$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi(x+y+z)} + \eta_2 \gamma_2 [e^{i\pi(x+y)} + e^{i\pi(x-y)} + e^{i\pi(x+z)} + e^{i\pi(x-z)} + e^{i\pi(y+z)} + e^{i\pi(y-z)}], \quad (13.40)$$

$$n(x, y, z) = c + \eta_1 \gamma_1 e^{i2\pi(x+y+z)} + \eta_3 \gamma_3 \sin \pi(x+y+z), \quad (13.41)$$

где x, y, z — координаты узлов ОЦК решетки Изинга, принимающие либо все целые, либо все полуцелые значения.

Температурные и концентрационные зависимости параметров дальнего порядка в распределениях (13.36) — (13.41) могут быть получены с помощью уравнений самосогласованного поля (10.15),

подобно тому как они были получены выше, для случая ОЦК решетки Изинга.

Параметры дальнего порядка в распределениях (13.36) — (13.38) описываются общим трансцендентным уравнением

$$\ln \frac{(1-c-\gamma_s \eta_s)(c-\gamma_s \eta_s)}{(1-c+\gamma_s \eta_s)(c+\gamma_s \eta_s)} = \frac{V(k_s)}{\kappa T} \gamma_s \eta_s, \quad (13.42)$$

где $s = 1, 2, 3$,

$$k_1 = 2\pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*), \quad k_2 = \pi(a_2^* + a_3^*), \quad k_3 = \pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*), \quad (13.43)$$

базисные векторы обратной решетки a_1^* , a_2^* , a_3^* определены в § 11, а $V(k_s)$ имеет вид (13.19). При обычной нормировке параметров дальнего порядка ($\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 1$ в полностью упорядоченном состоянии) $\gamma_s = 1/2$.

Уравнение (13.42), как и аналогичное уравнение (13.17), справедливо при наличии взаимодействия в произвольном числе координационных сфер.

Подставляя (13.43) в (13.19), получим, что для случая ОЦК решетки

$$V(k_1) = \sum_{\mathbf{R}} \bar{V}(\mathbf{R}) e^{-i2\pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*)\mathbf{R}} = -8w_1 + 6w_2 + 12w_3 - 8w_4 + \dots, \quad (13.44)$$

$$V(k_2) = \sum_{\mathbf{R}} \bar{V}(\mathbf{R}) e^{-i\pi(a_2^* + a_3^*)\mathbf{R}} = -2w_2 - 4w_3 + \dots, \quad (13.45)$$

$$V(k_3) = \sum_{\mathbf{R}} \bar{V}(\mathbf{R}) e^{-i\pi(a_1^* + a_2^* + a_3^*)\mathbf{R}} = -6w_2 + 12w_3 + \dots, \quad (13.46)$$

где w_1, w_2, w_3, \dots — энергии смешения соответственно в первой, второй и т. д. координационных сферах.

Уравнение (13.42) при $s = 1$ описывает температурную и концентрационную зависимость параметра η_1 в распределении (13.36), при $s = 2$ — параметра η_2 в распределении (13.37), при $s = 3$ — параметра η_3 в распределении (13.38).

Температурная и концентрационная зависимость параметров дальнего порядка η_1 и η_2 в распределении (13.39) описывается системой двух трансцендентных уравнений (13.31), в которых, однако, сверхструктурные векторы k_1 и k_2 определены в (13.43). Зависимость параметров дальнего порядка η_1 и η_2 в распределении (13.40) описывается системой двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\ln \frac{(1-c-\eta_1\gamma_1-6\eta_2\gamma_2)(c+\eta_1\gamma_1-2\eta_2\gamma_2)}{(1-c-\eta_1\gamma_1+2\eta_2\gamma_2)(c+\eta_1\gamma_1+6\eta_2\gamma_2)} = \frac{8V(k_1)}{\kappa T} \eta_2\gamma_2, \quad (13.47)$$

$$\ln \frac{(1-c-\eta_1\gamma_1+2\eta_2\gamma_2)(c-\eta_1\gamma_1)}{(1-c+\eta_1\gamma_1)(c+\eta_1\gamma_1-2\eta_2\gamma_2)} = \frac{2V(k_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1 - \frac{2V(k_2)}{\kappa T} \eta_2\gamma_2.$$

Обычной нормировке параметров дальнего порядка отвечает выбор коэффициентов $\gamma_1 = \gamma_2 = 1/8$. Векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 в (13.47) определены в (13.43).

Наконец, зависимость параметров η_1 и η_3 в (13.41) может быть найдена из системы уравнений:

$$\ln \frac{(1-c + \eta_1\gamma_1 - \eta_3\gamma_3)(c - \eta_1\gamma_1 - \eta_3\gamma_3)}{(1-c + \eta_1\gamma_1 + \eta_3\gamma_3)(c - \eta_1\gamma_1 + \eta_3\gamma_3)} = \frac{2V(\mathbf{k}_3)}{\kappa T} \gamma_3 \eta_3, \quad (13.48)$$

$$\ln \frac{(1-c + \eta_1\gamma_1 + \eta_3\gamma_3)(c + \eta_1\gamma_1)}{(1-c - \eta_1\gamma_1)(c - \eta_1\gamma_1 - \eta_3\gamma_3)} = -\frac{2V(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_1\gamma_1 - \frac{V(\mathbf{k}_3)}{\kappa T} \eta_3\gamma_3.$$

Нормировка параметров дальнего порядка, при которой $\eta_1 = \eta_3 = 1$, в полностью упорядоченном состоянии достигается при

$$\gamma_1 = -1/4, \quad \gamma_3 = 1/2. \quad (13.49)$$

Векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 в (13.48) определены в (13.43).

Распределение вероятностей (13.36) описывает сверхструктуру типа B_2 : CuZn, CuBe, FeAl, CuPd, AuZn и т. д. Изоморфная

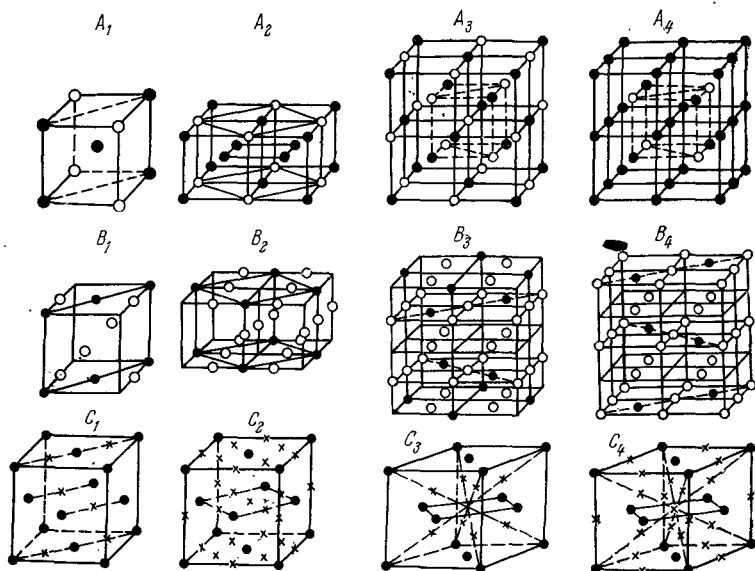


Рис. 28. То же, что на рис. 27, для ОЦК решетки.

им фаза внедрения имеет структурную формулу Me_2X . Распределение (13.37) описывает сверхструктуру замещения, изображенную на рис. 28, A_1 . Изоморфная ей фаза внедрения Me_2X

изображена на рис. 28, B_1 . Соответствующая фаза внедрения Ta_2O была обнаружена в [6] (см. § 11).

Распределение (13.38) описывает упорядоченные фазы замещения $NaTi$, $LiAl$ и т. д. (рис. 28, A_3). Изоморфная фаза внедрения Me_2X изображена на рис. 28, B_3 . Распределение (13.39) описывает сверхструктуру замещения A_3B , изображенную на рис. 28, A_2 , и изоморфную сверхструктуру Me_4X , изображенную на рис. 28, B_2 . Фаза Ta_4O с такой структурой была описана в § 11. Распределение (13.40) относится к сверхструктуре замещения A_7B , в которой атомы сорта B образуют ОЦК решетку с удвоенным, по сравнению с решеткой Изинга, параметром. В изоморфной ей фазе внедрения Me_8X атомы внедрения, располагаясь в октаэдрических междоузлиях одной подрешетки, также образуют ОЦК решетку удвоенного периода. Распределение (13.41) описывает сверхструктуру типа DO_3 (Fe_3Al , Fe_3Si), которая изображена на рис. 28, A_4 , и изоморфную ей сверхструктуру внедрения Me_4X (рис. 28, B_4).

На рис. 28, как и на рис. 27, под каждой парой изоморфных сверхструктур замещения и внедрения изображена соответствующая обратная решетка. Она одинакова для изоморфных сверхструктур. Расположение сверхструктурных узлов обратной решетки определяется векторами k_{j_s} , входящими в соответствующие распределения вероятностей $n(\mathbf{R})$. Сравнивая наблюдаемые дифракционные картины с расположениями структурных и сверхструктурных узлов обратной решетки, приведенными на рис. 27, C и рис. 28, C , можно идентифицировать структуру исследуемых упорядоченных фаз.

§ 14. Метод статических концентрационных волн в уравнениях самосогласованного поля (сложные решетки Изинга)

Как уже упоминалось, сложные решетки Изинга представляют собой несколько взаимно проникающих решеток Бравэ, сдвинутых относительно друг друга на расстояния h_p ($p = 1, 2, \dots, v$, где v — число решеток Бравэ). Иными словами, сложную решетку Изинга можно представить себе как решетку, в которой на каждую элементарную ячейку Бравэ приходится v узлов, сдвинутых относительно центра элементарной ячейки на те же векторы h_1, h_2, \dots, h_v соответственно. Эти узлы образуют базис или мотив сложной решетки Изинга. Трансляция узлов базиса дает упомянутые выше v подрешеток (взаимно проникающих простых решеток Бравэ). Всюду в дальнейшем мы будем рассматривать частный случай, когда все узлы решетки Изинга кристаллографически эквивалентны, т. е. могут быть совмещены друг с другом одним из преобразований симметрии неупорядоченного кристалла.

Таким образом, положение каждого узла \mathbf{r} сложной решетки Изинга может быть задано двумя векторами $(\mathbf{R}, \mathbf{h}_p)$. Вектор \mathbf{R} определяет положение центра элементарной ячейки, в которой находится данный узел, вектор \mathbf{h}_p — положение данного узла относительно центра элементарной ячейки. При этом

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p. \quad (14.1)$$

Так как парный потенциал взаимодействия двух атомов, находящихся в узлах \mathbf{r} и \mathbf{r}' , не может измениться при смещении начала координат на вектор трансляции решетки Изинга, то его можно представить в виде:

$$\bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad \text{где } \mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \mathbf{h}_q, \quad q = 1, 2, \dots, \nu. \quad (14.2)$$

Используя выражение (10.3) в (10.2), перепишем уравнение самосогласованного поля в виде

$$n(\mathbf{r}) = \left[\exp \left(-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{1}{\kappa T} \sum_{\mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \right) + 1 \right]^{-1}. \quad (14.3)$$

Оно, в частности, может быть получено, если приравнять нулю первую вариацию по $n(\mathbf{r})$ от свободной энергии

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + \\ + \kappa T \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\} - \mu \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}). \quad (14.4)$$

В (14.4) первое слагаемое

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \quad (14.5)$$

есть выражение для внутренней энергии.

Используя представление (14.2) в уравнении (14.3), перепишем уравнение самосогласованного поля в форме

$$n(p, \mathbf{R}) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{1}{\kappa T} \sum_{q=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}'} \bar{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') n(q, \mathbf{R}') \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (14.6)$$

Уравнение (14.6) представляет собой нелинейное конечно-разностное уравнение относительно $n(p, \mathbf{R})$ — вероятности найти атом данного сорта в узле (p, \mathbf{R}) . Поэтому зависимость от координат (p, \mathbf{R}) решения уравнения (14.6), как и раньше (см. § 10), определяет симметрию упорядоченной фазы. Кроме решения

$$n(p, \mathbf{R}) = c,$$

где c — атомная доля атомов данного сорта, отнесенная к полному

числу узлов решетки Изинга (для растворов замещения s есть атомная доля данного компонента, для растворов внедрения s — отношение числа атомов внедрения к числу мест внедрения), уравнение (14.6), как правило, обладает другими решениями $n(p, \mathbf{R})$, обнаруживающими зависимость от координат узлов (p, \mathbf{R}) . Каждое такое решение описывает свою сверхструктуру замещения или внедрения.

Уравнение (14.6) можно существенно упростить, если представить функцию распределения атомов $n(p, \mathbf{R})$ в виде линейной суперпозиции статических концентрационных волн, имеющих вид функций Блоха:

$$\varphi_{\sigma\mathbf{k}}(p, \mathbf{R}) = v_{\sigma\mathbf{k}}(p) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad (14.7)$$

где $v_{\sigma\mathbf{k}}(p)$ представляет собой «вектор поляризации» волны с волновым вектором \mathbf{k} , находящимся в первой зоне Бриллюэна решетки Изинга; σ — номер «поляризации». Аналогично тому, как плоские волны $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})$ являются собственными функциями матрицы $\tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, образуемой потенциалами межатомного взаимодействия в простой решетке Изинга, волны (14.7) являются собственными функциями матрицы $\tilde{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ потенциалов взаимодействия в сложной решетке Изинга:

$$\sum_{q=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}'} \tilde{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \varphi_{\sigma\mathbf{k}}(q, \mathbf{R}') = \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) \varphi_{\sigma\mathbf{k}}(p, \mathbf{R}), \quad (14.8)$$

где $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$ — спектр собственных значений матрицы $\tilde{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, индекс «поляризации» σ выступает здесь в роли номера ветви спектра собственных значений $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$. Так как матрица $\tilde{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ эрмитова, то ее собственные значения $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$ — действительные числа. Подставляя в уравнение (14.8) представление (14.7), получим, что «векторы поляризации» $v_{\sigma\mathbf{k}}(p)$ удовлетворяют уравнению для собственных значений:

$$\sum_{q=1}^{\nu} V_{pq}(\mathbf{k}) v_{\sigma\mathbf{k}}(q) = \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) v_{\sigma\mathbf{k}}(p), \quad (14.9)$$

где

$$V_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \tilde{V}_{pq}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (14.10)$$

Из (14.9) следует, что каждому волновому вектору \mathbf{k} отвечают ν ветвей $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$, а именно $\lambda_1(\mathbf{k}), \lambda_2(\mathbf{k}), \dots, \lambda_{\nu}(\mathbf{k})$, и ν собственных «векторов» $v_{\sigma\mathbf{k}}(p)$, т. е. $v_{1\mathbf{k}}(p), v_{2\mathbf{k}}(p), \dots, v_{\nu\mathbf{k}}(p)$. Так как матрица $V_{pq}(\mathbf{k})$, по определению, эрмитова, то все ν ее собствен-

ных «векторов» $v_{\sigma k}(p)$ ортогональны друг к другу:

$$\sum_{p=1}^{\nu} v_{\sigma k}(p) v_{\sigma' k}(p) = \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (14.11)$$

Так как статические концентрационные волны $\varphi_{\sigma k}(p, \mathbf{R})$, будучи собственными функциями эрмитовой матрицы $V_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, образуют полную систему ортонормированных функций, то вероятности $n(p, \mathbf{R})$ можно представить в виде линейной суперпозиции этих концентрационных волн:

$$n(p, \mathbf{R}) = c + \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{k}} [Q_{\sigma}(\mathbf{k}) v_{\sigma \mathbf{k}}(p) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} + Q_{\sigma}^{*}(\mathbf{k}) v_{\sigma \mathbf{k}}^{*}(p) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}], \quad (14.12)$$

где $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ — амплитуды концентрационных волн $v_{\sigma k}(p) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$. Представление решения уравнения (14.6) в виде суперпозиции концентрационных волн (14.12) осуществляет переход от описания распределения атомов с помощью νN вероятностей $n(p, \mathbf{R})$ к описанию с помощью νN амплитуд $Q_{\sigma}(\mathbf{k})$ (первая зона Бриллюэна содержит N волновых векторов \mathbf{k} , причем каждому вектору \mathbf{k} отвечают ν «поляризаций» $v_{\sigma k}(p)$). Этот переход аналогичен соответствующему переходу от смещений к амплитудам нормальных колебаний в теории колебаний сложных решеток.

Из симметрии решетки Изинга следует, что собственные значения $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$ вырождены относительно всех собственных функций $\varphi_{\sigma k}(p, \mathbf{R})$, относящихся к одной ветви σ , но к разным векторам звезды вектора \mathbf{k} . Поэтому разложение (14.12) можно перегруппировать таким образом, чтобы собрать вместе все концентрационные волны $v_{\sigma k}(p) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})$, относящиеся к одному и тому же собственному значению $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$. При этом получим:

$$n(p, \mathbf{R}) = c + \sum_{\sigma, s} \eta_{\sigma s} \varepsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R}), \quad (14.13)$$

где

$$\varepsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{j_s} [\gamma_{\sigma s}(j_s) v_{\sigma \mathbf{k}_{j_s}}(p) e^{-i\mathbf{k}_{j_s} \mathbf{R}} + \gamma_{\sigma s}^{*}(j_s) v_{\sigma \mathbf{k}_{j_s}}^{*}(p) e^{i\mathbf{k}_{j_s} \mathbf{R}}], \quad (14.14)$$

$$Q_{\sigma}(\mathbf{k}_{j_s}) = \eta_{\sigma s} \gamma_{\sigma s}(j_s). \quad (14.15)$$

Как и в § 10, индекс s нумерует звезды волновых векторов, индекс j_s — волновые векторы в пределах звезды s . Суммирование в (14.14) производится по всем векторам звезды s . Величины $\eta_{\sigma s}$ — параметры дальнего порядка. Из (14.15) следует, что параметры дальнего порядка определены неоднозначно с точностью до множителей $\gamma_{\sigma s}(j_s)$. Для однозначного определения требуется еще

одно условие. Им может быть либо требование нормировки

$$\sum_{j_s} |\gamma_{\sigma s}(j_s)|^2 = 1, \quad (14.16)$$

либо же обычное условие нормировки, чтобы в полностью упорядоченном состоянии все параметры дальнего порядка сверхструктуры были бы равны единице.

По определению все волны $v_{\sigma k_j s}(p) e^{-ik_j \mathbf{R}}$, входящие в функцию $\epsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R})$ (14.14), являются собственными функциями матрицы $\hat{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ и относятся к одному и тому же собственному значению $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k}_s) = \lambda_{\sigma s}$. Поэтому функция $\epsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R})$ также является собственной функцией матрицы $\hat{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, отвечающей собственному значению $\lambda_{\sigma s}$:

$$\sum_{q=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}'} V_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \epsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R}') = \lambda_{\sigma s} \epsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R}). \quad (14.17)$$

Подставляя (14.13) в (14.6) и используя условие (14.17), получим уравнение самосогласованного поля:

$$c + \sum_{\sigma, s} \eta_{\sigma s} \epsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R}) = \left[\exp \left(-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{1}{\kappa T} \sum_{\sigma, s} \lambda_{\sigma s} \eta_{\sigma s} \epsilon_{\sigma s}(p, \mathbf{R}) \right) + 1 \right]^{-1}. \quad (14.18)$$

Уравнение (14.18) является аналогом уравнения (10.15), справедливое для простой решетки Изинга. Уравнение (14.18), точно так же, как и (10.15), может быть сведено к системе трансцендентных уравнений относительно параметров дальнего порядка $\eta_{\sigma s}$. Для этого необходимо придать координатам (p, \mathbf{R}) узлов сложной решетки Изинга конкретные численные значения.

Обобщая рассуждения, приведенные в Приложении 2, на случай сложной решетки, можно показать, что коэффициенты $\gamma_{\sigma s}(j_s)$ в выражении (14.13) (как и коэффициенты $\gamma_s(j_s)$ в выражении (10.9)) являются константами. Эти константы не зависят от температуры, состава и давления в однофазных областях диаграммы равновесия. Воспользовавшись этим обстоятельством, можно показать, что функция $n(p, \mathbf{R})$, имеющая вид (14.13), может быть решением уравнения (14.6), если она удовлетворяет тому же условию I, которое было сформулировано в § 10:

число значений, принимаемых функцией $n(p, \mathbf{R})$ на множестве всех узлов сложной решетки Изинга, должно быть на единицу больше, чем число параметров дальнего порядка $\eta_{\sigma s}$.

Условие I позволяет найти численные значения коэффициентов $\gamma_{\sigma s}(j_s)$ и, следовательно, определить атомное строение сверхструктуры.

Температура фазового перехода порядок — беспорядок, как обычно, определяется точкой ветвления уравнения самосогласованного поля (14.6). Температура ветвления может быть получена путем линеаризации уравнения (14.6). Заменяя в (14.6) вероятность $n(p, \mathbf{R})$ на $c + \delta n(p, \mathbf{R})$, где $\delta n(p, \mathbf{R})$ — малая вариация, и разлагая (14.6) относительно $\delta n(p, \mathbf{R})$, получим линеаризованное уравнение:

$$\delta n(p, \mathbf{R}) = - \frac{c(1-c)}{\chi T} \sum_{q, \mathbf{R}'} \hat{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta n_q(\mathbf{R}'). \quad (14.19)$$

Умножая правую и левую части уравнения (14.19) на $v_{\sigma \mathbf{k}}(p) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})$ и производя суммирование по (p, \mathbf{R}) , получим:

$$\delta Q_{\sigma}(\mathbf{k}) = - \frac{c(1-c)}{\chi T} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) \delta Q_{\sigma}(\mathbf{k}), \quad (14.20)$$

где

$$\delta Q_{\sigma}(\mathbf{k}) = \sum_{p, \mathbf{R}} \delta n(p, \mathbf{R}) v_{\sigma \mathbf{k}}(p) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}.$$

Уравнение (14.20) имеет нетривиальное решение $\delta Q_{\sigma}(\mathbf{k}) \neq 0$ (оно отвечает случаю $\delta n(p, \mathbf{R}) \neq 0$), если $-\frac{c(1-c)}{\chi T} \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}) = 1$, или

$$T_{\sigma \mathbf{k}} = - \frac{c(1-c) \lambda_{\sigma}(\mathbf{k})}{\chi}. \quad (14.21)$$

Уравнение (14.21) описывает континуум точек ветвления уравнения (14.6). Каждой такой температуре $T_{\sigma \mathbf{k}}$ отвечает потеря устойчивости неупорядоченного состояния относительно концентральной волны с соответствующим волновым вектором \mathbf{k} и «поляризацией» σ . Температура фазового перехода порядок — беспорядок определяется максимальной температурой $T_{\sigma \mathbf{k}}$:

$$T_0 = \max \left[- \frac{c(1-c) \lambda_{\sigma}(\mathbf{k})}{\chi} \right] = - \frac{c(1-c)}{\chi} \min \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}). \quad (14.22)$$

Структура упорядоченной фазы определяется поляризацией $\sigma = \sigma_0$ и звездой $\{\mathbf{k}_j\}$, обеспечивающими минимум функции $\lambda_{\sigma}(\mathbf{k})$:

$$\lambda_{\sigma_0}(\mathbf{k}_j) = \min \lambda_{\sigma}(\mathbf{k}).$$

В качестве примера приложения теории упорядочения в сложных решетках Изинга, изложенной в настоящем параграфе, рассмотрим конкретный случай сверхструктуры типа Ta_2O . При получении сверхструктуры Ta_2O , изображенной на рис. 27, B_1 , мы полагали, что атомы кислорода располагаются только в одной (третьей) подрешетке октаэдрических междуузлий, и, следовательно, пренебрегали эффектом перераспределения атомов внедрения между тремя подрешетками октаэдрических междуузлий. Для того чтобы учесть последнее обстоятельство (оно особенно существенно вблизи температур фазового перехода порядок — бес-

порядок), необходимо прибегнуть к описанию вероятностей распределения атомов кислорода с помощью выражения (14.13).

Сверхструктура типа Ta_2O связана с двумя векторами

$$\mathbf{k}_0 = 0, \quad \mathbf{k}_1 = \pi (\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*) \quad (14.23)$$

(см. § 11). Поэтому построение функции $n(p, \mathbf{R})$ в виде (14.13) необходимо начать с определения собственных значений $\lambda_\sigma(\mathbf{k})$ и собственных функций $v_{\sigma\mathbf{k}}(p)$ уравнения (14.9), отвечающих векторам (14.23). Вектору $\mathbf{k}_0 = 0$ отвечает матрица $V_{pq}(0)$, имеющая вид

$$V_{pq}(0) = \begin{pmatrix} V_{11}(0) & V_{12}(0) & V_{12}(0) \\ V_{12}(0) & V_{11}(0) & V_{12}(0) \\ V_{12}(0) & V_{12}(0) & V_{11}(0) \end{pmatrix}, \quad \text{где } V_{pq}(0) = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}_{pq}(\mathbf{R}). \quad (14.24)$$

Свойства симметрии матрицы (14.24) связаны с кристаллографической эквивалентностью трех подрешеток октаэдрических междоузлий в ОЦК решетке.

Матрице (14.24) отвечают следующие собственные значения $\lambda_\sigma(0)$ и соответствующие им собственные векторы $v_{\sigma,0}(p)$:

$$\lambda_1(0) = V_{11}(0) + 2V_{12}(0), \quad \lambda_2(0) = \lambda_3(0) = V_{11}(0) - V_{12}(0); \quad (14.25)$$

$$v_{1,0}(p) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad v_{2,0}(p) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad v_{3,0}(p) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (14.26)$$

Элементы столбцов в собственных векторах $v_{\sigma,0}(p)$ в (14.26) — компоненты собственного вектора $(v_{\sigma,0}(1), v_{\sigma,0}(2), v_{\sigma,0}(3))$. Все собственные векторы $v_{\sigma,0}(p)$ нормированы на единицу.

Вектору $\mathbf{k}_1 = \pi (\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$ отвечает матрица $V_{pq}(\pi (\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*))$, имеющая вид

$$V_{pq}(\pi (\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)) = \begin{pmatrix} V_{11} & 0 & 0 \\ 0 & V_{22} & V_{23} \\ 0 & V_{23} & V_{22} \end{pmatrix}, \quad (14.27)$$

где

$$V_{pq} = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}_{pq}(\mathbf{R}) e^{i\pi(\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)\mathbf{R}}. \quad (14.28)$$

Легко показать, что общий вид матрицы (14.27) определяется только симметрией решетки Изинга и не связан с конкретным выбором потенциалов $\mathcal{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$. Матрица (14.27) имеет следующие собственные значения $\lambda_\sigma(\mathbf{k}_1)$ и собственные векторы $v_{\sigma\mathbf{k}_1}(p)$:

$$\lambda_1(\mathbf{k}_1) = V_{22} + V_{23}, \quad \lambda_2(\mathbf{k}_1) = V_{22} - V_{23}, \quad \lambda_3(\mathbf{k}_1) = V_{11}; \quad (14.29)$$

$$v_{1,\mathbf{k}_1}(p) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad v_{2,\mathbf{k}_1}(p) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad v_{3,\mathbf{k}_1}(p) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (14.30)$$

Воспользовавшись собственными векторами (14.26), (14.30), можно записать выражение (14.13) в форме

$$n(p, \mathbf{R}) = \begin{pmatrix} n(1, \mathbf{R}) \\ n(2, \mathbf{R}) \\ n(3, \mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_{20} \gamma_{20} \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \\ 2 \end{pmatrix} + \eta_{30} \frac{\gamma_{30}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \left[\eta_{11} \gamma_{11} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_{21} \gamma_{21} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \bar{1} \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_{31} \gamma_{31} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) \cdot \mathbf{R}}. \quad (14.31)$$

Обозначая

$$\eta_{20} \gamma_{20} \frac{1}{\sqrt{6}} = \eta_1, \quad \eta_{30} \gamma_{30} \frac{1}{\sqrt{2}} = \eta_2, \quad \eta_{11} \gamma_{11} \frac{1}{\sqrt{2}} = \eta_3, \quad (14.32)$$

$$\eta_{21} \gamma_{21} \frac{1}{\sqrt{2}} = \eta_4, \quad \eta_{31} \gamma_{31} = \eta_5$$

и используя определение (11.2) радиуса-вектора \mathbf{R} , получим:

$$n(p, \mathbf{R}) = \begin{pmatrix} n(1, \mathbf{R}) \\ n(2, \mathbf{R}) \\ n(3, \mathbf{R}) \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_1 \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \\ 2 \end{pmatrix} + \eta_2 \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \left[\eta_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_4 \begin{pmatrix} 0 \\ \bar{1} \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_5 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi(y+z)}. \quad (14.33)$$

Легко убедиться в том, что функция (14.33) удовлетворяет условию I: она принимает шесть значений на множестве всех узлов (p, \mathbf{R}) решетки Изинга и зависит от пяти параметров дальнего порядка. Из (14.33) следует, что упорядоченное распределение атомов в каждой из трех решеток Бравэ, образующих решетку Изинга, описывается одним и тем же распределением (11.4):

$$\begin{aligned} n(1, \mathbf{R}) &= c(1) + \eta(1) \exp \pi(y+z), \\ n(2, \mathbf{R}) &= c(2) + \eta(2) \exp \pi(y+z), \\ n(3, \mathbf{R}) &= c(3) + \eta(3) \exp \pi(y+z), \end{aligned} \quad (14.34)$$

где

$$\begin{aligned} c(1) &= c - \eta_1 - \eta_2, \quad c(2) = c - \eta_1 + \eta_2, \quad c(3) = c + 2\eta_1, \\ \eta(1) &= \eta_5, \quad \eta(2) = \eta_3 - \eta_4, \quad \eta(3) = \eta_3 + \eta_4. \end{aligned} \quad (14.35)$$

Этот вывод следует из общих соображений симметрии и был сделан ранее в § 10 (см. выражение (10.45)). Температурные зависимости концентраций атомов внедрения $c(p)$ и эффективных параметров дальнего порядка $\eta(p)$ в трех подрешетках октаэдрических междоузлий могут быть определены с помощью соотношений (14.35), связывающих $c(p)$ и $\eta(p)$ с истинными параметрами дальнего порядка. Последние же могут быть найдены с помощью уравнений самосогласованного поля (14.18).

Перепишем уравнение (14.18) для распределения атомов (14.33) в форме

$$\begin{aligned}
 c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} + \eta_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \left[\eta_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_4 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \eta_5 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi(y+z)} = \\
 = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{\lambda_1(0)}{\kappa T} c \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\lambda_2(0)}{\kappa T} \left[\eta_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} + \eta_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] + \right. \\
 \left. + \left[\frac{\lambda_1(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\lambda_2(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_4 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{\lambda_3(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_5 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] e^{i\pi(y+z)} \right] + 1 \right\}^{-1},
 \end{aligned} \tag{14.36}$$

где собственные значения $\lambda_1(0)$ и $\lambda_2(0)$ определяются выражениями (14.25), а $\lambda_1(\mathbf{k}_1)$, $\lambda_2(\mathbf{k}_1)$ и $\lambda_3(\mathbf{k}_1)$ — выражениями (14.29).

Уравнение (14.36) для междоузлий первой подрешетки имеет вид

$$\begin{aligned}
 c - \eta_1 - \eta_2 + \eta_5 e^{i\pi(y+z)} = \\
 = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{\lambda_1(0)}{\kappa T} c - \frac{\lambda_2(0)}{\kappa T} (\eta_1 + \eta_2) + \frac{\lambda_3(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_5 e^{i\pi(y+z)} \right] + 1 \right\}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{14.37a}$$

Для междоузлий второй подрешетки:

$$\begin{aligned}
 c - \eta_1 + \eta_2 + (\eta_3 - \eta_4) e^{i\pi(y+z)} = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{\lambda_1(0)}{\kappa T} c + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{\lambda_2(0)}{\kappa T} (-\eta_1 + \eta_2) + \left(\frac{\lambda_1(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_3 - \frac{\lambda_2(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_4 \right) e^{i\pi(y+z)} \right] + 1 \right\}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{14.37b}$$

Для междоузлий третьей подрешетки:

$$\begin{aligned}
 c + 2\eta_1 + (\eta_3 + \eta_4) e^{i\pi(y+z)} = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{\kappa T} + \frac{\lambda_1(0)}{\kappa T} c + \frac{\lambda_2(0)}{\kappa T} 2\eta_1 + \right. \right. \\
 \left. \left. + \left(\frac{\lambda_1(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_3 + \frac{\lambda_2(\mathbf{k}_1)}{\kappa T} \eta_4 \right) e^{i\pi(y+z)} \right] + 1 \right\}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{14.37b}$$

§ 15. Упорядочение в гидридах (дейтеридах) ОЦК металлов (Ta, Nb)

Интересными примерами упорядочения атомов внедрения в ОЦК металлах могут служить случаи фазовых переходов в гидридах (дейтеридах) Ta, Nb и V. Значительный прогресс в этом направлении был достигнут в последние годы в работах В. А. Соменкова, С. Ш. Шильштейна и др. [9—14, 91—95], в которых исполь-

зовались методы структурной нейтронографии. Было показано, что атомы водорода в тантале, ниобии и ванадии, как правило, находятся в тетраэдрических междуузлиях (исключением является ванадий, в котором атомы водорода могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические междуузлия [10, 14]).

В ОЦК решетке на каждый атом металла приходится шесть тетраэдрических междуузлий, образующих трансляционный мотив решетки Изинга (рис. 29). Трансляция этих междуузлий приводит к образованию соответственно шести взаимно проникающих ОЦК подрешеток Браве. Введение примесного атома в любое тетраэдрическое междуузлие дает тетрагональную деформацию всей решетки ¹⁾. При этом направление оси тетрагональности зависит от номера подрешетки, в которой находится атом внедрения. Ось тетрагональности может совпадать с одним из трех кубических направлений в ОЦК решетке: [100], [010], [001].

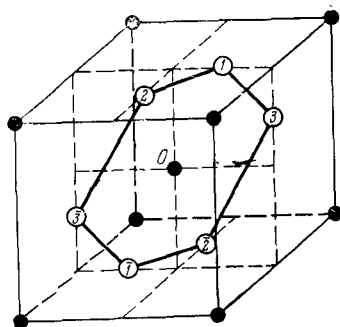


Рис. 29. Тетраэдрические позиции внедрения, приходящиеся на один узел ОЦК решетки (узел *O*). Внедрение примесных атомов в тетраэдрические междуузлия 1 и $\bar{1}$, 2 и $\bar{2}$, 3 и $\bar{3}$ приводит к эффекту тетрагональности, ось которой направлена соответственно вдоль осей [100], [010] и [001].

Если в случае октаэдрических междуузлий каждому из направлений [100], [010] и [001] отвечает своя подрешетка внедрения, то в случае тетраэдрических междуузлий каждому такому направлению отвечают две подрешетки внедрения. Подрешеткам 1 и $\bar{1}$, полученным трансляцией тетраэдрических междуузлий с координатами $(\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2})$ и $(\frac{\bar{1}}{4} 0 \frac{\bar{1}}{2})$ соответственно, отвечает направление [100] оси тетрагональности. Подрешеткам 2 и $\bar{2}$, полученным трансляцией междуузлий с координатами $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ и $(0 \frac{\bar{1}}{4} \frac{\bar{1}}{2})$ соответственно, отвечает направление [010] оси тетрагональности, и, наконец, подрешеткам 3 и $\bar{3}$, полученным трансляцией междуузлий $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4})$ и $(\frac{\bar{1}}{2} 0 \frac{\bar{1}}{4})$, — направление [001] оси тетрагональности.

¹⁾ В самом деле, в ОЦК решетке тетраэдры внедрения «сплющены» вдоль осей четвертого порядка. «Сплющенная» тетраэдрическая пора является наиболее «тесной» в направлении этой оси. Поэтому примесный атом, находящийся в центре поры, в первую очередь «расталкивает» окружающие его атомы металла таким образом, чтобы увеличить размеры поры в направлении оси четвертого порядка. Этот эффект сопровождается тетрагональной деформацией, приводящей к растяжению кристалла вдоль оси четвертого порядка и, следовательно, к появлению степени тетрагональности, большей единицы.

Использование классических методов структурного анализа при расшифровке кристаллического строения гидридов встречается с весьма серьезными трудностями различного порядка. Первая трудность связана с приготовлением монокристаллов. Однако даже в тех случаях, когда это оказывается возможным, монокристаллы упорядоченных фаз не являются монокристаллами в обычном смысле этого слова. Они представляют собой систему антифазных доменов упорядочения, различным образом ориентированных относительно кристаллографических осей ОЦК решетки металла. В этой ситуации мы, по существу, имеем дело с поликристаллом, обладающим сильно выраженной текстурой.

Альтернативой для метода монокристалла является метод порошка (метод Дебая). Порошковая нейтронограмма, как известно, представляет собой результат усреднения нейтронограммы по всем направлениям и поэтому содержит существенно меньшее количество структурной информации. Это обстоятельство, а также тот факт, что гидриды, как правило, имеют сложную элементарную ячейку и принадлежат к низким сингониям, делает практически невозможной их расшифровку обычным методом проб и ошибок. Так, например, в работе [92] при расшифровке методом проб и ошибок структуры одного из простейших гидридов — гидрида Ta_2D — было пересчитано 194 580 вариантов структуры. Тем не менее окончательный вариант все же оказался неверным. Учет того обстоятельства, что все изучаемые гидриды являются сверхструктурами внедрения в ОЦК или ГЦК решетках, а также использование некоторых идей, лежащих в основе метода статических концентрационных волн, позволяет ограничивать число проб несколькими вариантами. Этот подход позволил в [9—14] провести успешную расшифровку структур гидридов Ta, Nb и V.

В § 10 отмечалось, что в сложных решетках Изинга распределение атомов во всех подрешетках должно описываться одними и теми же распределениями вида (10.9). Эти распределения могут отличаться друг от друга только численными значениями атомных долей $c(p)$ и параметров дальнего порядка $\eta_s(p)$:

$$n(p, \mathbf{R}) = c(p) + \sum_s \eta_s(p) \sum_{j,s} \gamma_s(j_s) e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}} \quad (p = 1, \bar{1}, 2, \bar{2}, 3, \bar{3}), \quad (15.1)$$

где \mathbf{k}_s — сверхструктурные волновые векторы, находящиеся в первой зоне Бриллюэна, $|\gamma_s(j_s)| = \gamma_s$ — константы, связанные с определением параметров дальнего порядка $\eta_s(p)$. Пользуясь результатами, изложенными в § 2, легко показать (см. (40.10) и (40.15)), что модули структурных факторов, определяющие интенсивности структурных и сверхструктурных отражений в отсутствие статических и тепловых смещений, равны

$$|F_c(2\pi\mathbf{H})| = \left| f_{Me} + f_X \sum_{p=1}^{\nu} c(p) \exp(-i2\pi\mathbf{H}h_p) \right| \quad (15.2)$$

$$|F_{\text{с.с.}}(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_{j_s})| = \gamma_s \left| \sum_{p=1}^v \eta_s(p) \exp[-i(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}_{j_s}) \mathbf{h}_p] \right|. \quad (15.3)$$

Величины f_{Me} и f_X в (15.2) — атомные амплитуды растворителя и примеси внедрения. Векторы \mathbf{h}_p определяют положения шести тетраэдрических междоузлий, образующих мотив решетки Изинга:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1 &= \frac{\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_3}{2}, & \mathbf{h}_{\bar{1}} &= -\frac{\mathbf{a}_1}{4} - \frac{\mathbf{a}_3}{2}; \\ \mathbf{h}_2 &= \frac{\mathbf{a}_2}{4} + \frac{\mathbf{a}_3}{2}, & \mathbf{h}_{\bar{2}} &= -\frac{\mathbf{a}_2}{4} - \frac{\mathbf{a}_3}{2}; \\ \mathbf{h}_3 &= \frac{\mathbf{a}_3}{4} + \frac{\mathbf{a}_1}{2}, & \mathbf{h}_{\bar{3}} &= -\frac{\mathbf{a}_3}{4} - \frac{\mathbf{a}_1}{2}; \end{aligned} \quad (15.4)$$

\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — трансляции ОЦК решетки в направлениях [100], [010] и [001] соответственно.

Из формулы (15.3) следует вывод, который может быть существенным при расшифровке сверхструктур внедрения: отсутствие на нейтронограммах некоторых отражений в точках $\mathbf{H} + (\mathbf{k}_{j_s}/2\pi)$ обратного пространства (обращение в нуль суммы в (15.3)) возможно только в тех случаях, когда параметры дальнего порядка $\eta_s(p)$, относящиеся к двум или более различным подрешеткам p , равны друг другу, т. е. когда упорядоченные распределения атомов внедрения в различных подрешетках полностью идентичны.

Ниже на примере гидридов Ta и Nb мы покажем, что использование метода статических концентрационных волн при расшифровке сверхструктур позволяет избежать измерения интенсивностей отражений и ограничиться только геометрическим анализом взаимного расположения структурных и сверхструктурных отражений или же только анализом межплоскостных расстояний.

В системе Ta — D были обнаружены [93] две сверхструктуры внедрения, связанные со звездой вектора

$$\mathbf{k}_1 = \pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*), \quad \text{или} \quad \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right). \quad (15.5)$$

Обе эти сверхструктуры приводят к слабой тетрагональной деформации, при которой $c/a > 1$.

В ОЦК решетке существует единственное распределение вида (10.9), описываемое звездой вектора (15.5) и удовлетворяющее условию I (см. § 10):

$$n(p, \mathbf{R}) = c(p) + \eta(p) \gamma \exp[i\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) \mathbf{R}], \quad (15.6a)$$

или же, используя представление $\mathbf{R} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$ для узлов ОЦК решетки,

$$n(p; x, y, z) = c(p) + \eta(p) \gamma \exp[i\pi(x + y)]. \quad (15.6b)$$

Распределения (15.6а) и (15.6б) описывают вероятность обнаружить атом внедрения в междоузлиях с координатами x, y, z в p -й подрешетке. В полностью упорядоченном состоянии распределения атомов внедрения становятся детерминированными и, следовательно, вероятности должны принимать только два значения: 0 (для междоузлий, в которых отсутствуют атомы водорода) и 1 (для междоузлий, в которых они присутствуют). Это оказывается возможным только в двух случаях: если

$$n(p; x, y, z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp [i\pi(x + y)], \quad (15.7)$$

когда $c(p) = c_{st}(p) = 1/2$, $\eta(p) = 1$, $\gamma = 1/2$, и если

$$n(p; x, y, z) \equiv 0, \quad (15.8)$$

когда $c(p) = \eta(p) = 0$.

Подрешетки p , в которых $n(p; x, y, z) \equiv 0$, оказываются «запрещенными» для внедрения атомов водорода. Распределение атомов водорода в остальных, «разрешенных» подрешетках полностью идентично. Оно описывается одним и тем же выражением (15.7) и отвечает ситуации, в которой в ОЦК подрешетках тетраэдрических междоузлий атомы внедрения заполняют чередующиеся через одну плоскости (110). При этом они заполняют половину мест внедрения в своей подрешетке.

То обстоятельство, что при образовании сверхструктур внедрения возникает слабая тетрагональная деформация всей решетки, позволяет сделать вывод о том, в каких подрешетках находятся атомы внедрения. Появление тетрагональности возможно в двух случаях:

1) когда атомы водорода заполняют подрешетки 3 и $\bar{3}$ одновременно или же когда они заполняют только 3 или только $\bar{3}$ подрешетку;

2) когда полное число атомов водорода в 1-й и $\bar{1}$ -й подрешетках равно полному числу атомов водорода во 2-й и $\bar{2}$ -й подрешетках (число атомов водорода в 3 и $\bar{3}$ подрешетках при этом полагается равным нулю).

В первом случае степень тетрагональности должна быть больше единицы, так как введение атомов внедрения в подрешетки 3 и $\bar{3}$ приводит к растяжению кристалла вдоль тетрагональной оси, направленной по $[001]$, и к одинаковому сжатию вдоль осей $[100]$ и $[010]$ (см. примечание на стр. 151). Во втором случае степень тетрагональности оказывается меньшей единицы, так как введение равного количества атомов внедрения в подрешетки 1 и $\bar{1}$, с одной стороны, и в подрешетки 2 и $\bar{2}$ — с другой стороны, приводит к одинаковому растяжению осей $[100]$ и $[010]$ и к сжатию вдоль оси $[001]$. Последняя при такой деформации решетки становится осью тетрагональности. То обстоятельство, что наблюдаемые сверхструктуры имеют степень тетрагональности, большую

единицы, позволяет сделать выбор между двумя перечисленными вариантами и остановиться на первом из них.

Таким образом, со звездой вектора (15.5) могут быть связаны две сверхструктуры (рис. 31). Первая из них получается в результате упорядоченного расположения атомов водорода только в $\bar{3}$ -й (или только в $\bar{3}$ -й) подрешетке тетраэдрических междоузлий, описываемого распределением (15.66). Она имеет структурную формулу Ta_2H (Ta_2D). Вторая сверхструктура может быть получена в результате идентичного упорядоченного расположения атомов водорода как в $\bar{3}$ -й, так и в $\bar{3}$ -й подрешетке, описываемого одним и тем же распределением (15.66). Она имеет структурную формулу TaH (TaD). Из выражения (15.3) следует, что при рассеянии нейтронов на сверхструктуре TaH , изображенной на рис. 31, возникают погашения некоторых сверхструктурных отражений. Последнее обстоятельство

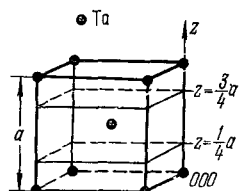


Рис. 30. Расположение плоскостей $z = \frac{1}{4}a$ и $z = \frac{3}{4}a$ в ОЦК ячейке.

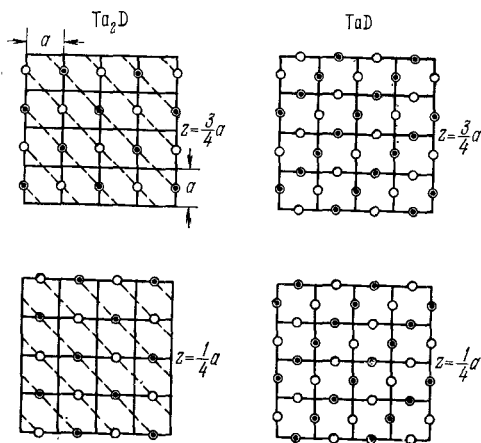


Рис. 31. Сверхструктуры в системе Ta — D. Атомы внедрения расположены в плоскостях $z = (1/4)a$ и $z = (3/4)a$ (см. рис. 30). Обозначения: \circ — вакантные тетраэдрические междоузлия подрешетки $\bar{3}$ (для Ta_2D) и подрешеток $\bar{3}$ и $\bar{3}$ (для TaD); \odot — тетраэдрические междоузлия, заполненные атомами дейтерия.

находится в полном согласии с результатами экспериментальных исследований.

Здесь целесообразно сделать следующее добавление. При построении сверхструктур Ta_2D и TaD мы сделали предположение, что атомы внедрения заполняют подрешетки $\bar{3}$ и $\bar{3}$ тетраэдр.

рических междоузлий. Такой выбор подрешеток обеспечивает взаимную ортогональность направлений оси тетрагональности [001] и сверхструктурного волнового вектора $k_1 = \pi (a_1^* + a_2^*)$. В принципе, мы с таким же успехом могли бы распределить атомы водорода в 1 и $\bar{1}$ (или во 2 и $\bar{2}$) подрешетках. Тогда ось тетрагональности [100] (или [010]) была бы расположена под углом $\approx 45^\circ$ к направлению сверхструктурного вектора k_1 ¹⁾. Оба эти варианта распределений приводят к кристаллографически неэквивалентным сверхструктурам, относящимся к различным пространственным группам. Выбор между ними оказывается возможным только в том случае, если принять во внимание деформацию кристаллической решетки сверхструктуры. В частности, в работе [93] был выбран первый вариант (он изображен на рис. 31). Основанием для него послужил анализ влияния атомных смещений в обоих вариантах структуры на интенсивность брэгговских отражений. Однако однозначный выбор может быть сделан и на основании только измерения межплоскостных расстояний.

Нейтроннографические исследования систем V—D [14] и Nb—D [94] показали, что в них наблюдаются сверхструктуры VD и NbD, аналогичные сверхструктуре TaD. Сверхструктура V_2D , в которой атомы дейтерия переходят из тетраэдрических в октаэдрические междоузлия, была расшифрована в работе [10]. Она совпадает со сверхструктурой Ta_2O (см. рис. 25, B₁).

В системе Ta—D была обнаружена сверхструктура $TaD_{0,75}$ [13], связанная со звездами векторов

$$k_1 = \pi (a_1^* + a_2^*), \text{ или } \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right), \quad (15.9)$$

$$k_2 = \frac{\pi}{2} (3a_1^* - a_2^*), \text{ или } \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} 0 \right).$$

Из векторов обеих звезд (15.9) можно сконструировать единственное распределение, удовлетворяющее условию I. Оно имеет вид

$$n(p, R) = c(p) + \eta_1 \gamma_1 e^{i\pi(a_1^* + a_2^*)R} + \frac{1}{2} \eta_2 \gamma_2 \left[e^{\frac{i\pi}{2}(3a_1^* - a_2^*)R} + e^{-\frac{i\pi}{2}(3a_1^* - a_2^*)R} \right], \quad (15.10)$$

или в координатах узлов ОЦК решетки — в виде

$$n(p; x, y, z) = c(p) + \eta_1 \gamma_1 e^{i\pi(x+y)} + \eta_2 \gamma_2 \cos \frac{\pi}{2} (3x - y). \quad (15.11)$$

¹⁾ Именно такое взаимное расположение оси тетрагональности и сверхструктурного волнового вектора k_1 имело место в аналогичной сверхструктуре Ta_2O , рассмотренной в § 11.

Распределение (15.11) зависит от двух параметров дальнего порядка и поэтому, в соответствии с условием I, принимает три значения на множестве всех узлов ОЦК решетки:

$$c + \eta_1\gamma_1 + \eta_2\gamma_2, \quad c + \eta_1\gamma_1 - \eta_2\gamma_2, \quad c - \eta_1\gamma_1. \quad (15.12)$$

Соображения, аналогичные тем, которые были использованы выше, позволяют полагать, что атомы внедрения располагаются в одной или двух подрешетках $\bar{3}$ и $\bar{3}$. Если бы атомы внедрения находились одновременно в $\bar{3}$ и $\bar{3}$ подрешетках и описывались одной и той же функцией (15.11), то это привело бы к погасанию части сверхструктурных отражений (см. выражение (15.3)). На самом же деле на нейтронограммах присутствуют все сверхструктурные отражения. Последнее означает, что атомы дейтерия преимущественно находятся в одной подрешетке. Количественные измерения интенсивностей сверхструктурных отражений показывают, что отношение числа атомов дейтерия, находящихся в подрешетках $\bar{3}$ и $\bar{3}$, примерно равно $1/2$.

Для того чтобы сконструировать полностью упорядоченное распределение атомов дейтерия, отвечающее стехиометрическому составу $TaD_{0,75}$ и удовлетворяющее условию $c(\bar{3})/c(\bar{3}) \approx 1/2$, необходимо определить коэффициенты $c(p)$, $\eta_1\gamma_1$ и $\eta_2\gamma_2$ для подрешеток $\bar{3}$ и $\bar{3}$ тетраэдрических междоузлий. Для построения упорядоченного распределения в подрешетке $\bar{3}$ следует приравнять первое значение функции $n(p, R)$ в (15.12) единице, а остальные два значения — нулю. В результате получим:

$$c(\bar{3}) = 1/4, \quad \eta_1\gamma_1 = 1/4, \quad \eta_2\gamma_2 = 1/2. \quad (15.13)$$

Подставляя (15.13) в (15.11), запишем полностью упорядоченное распределение атомов дейтерия в $\bar{3}$ -й подрешетке в виде

$$n(\bar{3}, R) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} e^{i\pi(x+y)} + \frac{1}{2} \cos \frac{\pi}{2} (3x - y). \quad (15.14)$$

Значения параметров распределения в подрешетке $\bar{3}$ можно получить, если приравнять первые два значения функции $n(p, R)$ в (15.12) единице, а третье значение — нулю. В результате имеем:

$$c(\bar{3}) = 1/2, \quad \eta_1\gamma_1 \approx 1/2, \quad \eta_2\gamma_2 \approx 0. \quad (15.15)$$

Подставляя (15.15) в (15.11), запишем распределение атомов дейтерия в подрешетке $\bar{3}$ в виде

$$n(\bar{3}, R) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{i\pi(x+y)}. \quad (15.16)$$

Заполняя атомами дейтерия узлы подрешеток $\bar{3}$ и $\bar{3}$, в которых функции (15.14) и (15.16) соответственно равны единице,

получим упорядоченное распределение $TaD_{0,75}$, изображенное на рис. 32, a^1).

В работе [95] в системе Nb—D была расшифрована сверхструктура $NbD_{0,75}$, связанная со звездами векторов

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \pi(a_1^* + a_2^*), \text{ или } \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \\ \mathbf{k}_3 &= \pi a_1^*, \text{ или } \left(\frac{1}{2} 0 0\right). \end{aligned} \quad (15.17)$$

Существует единственное распределение вида (10.9), которое

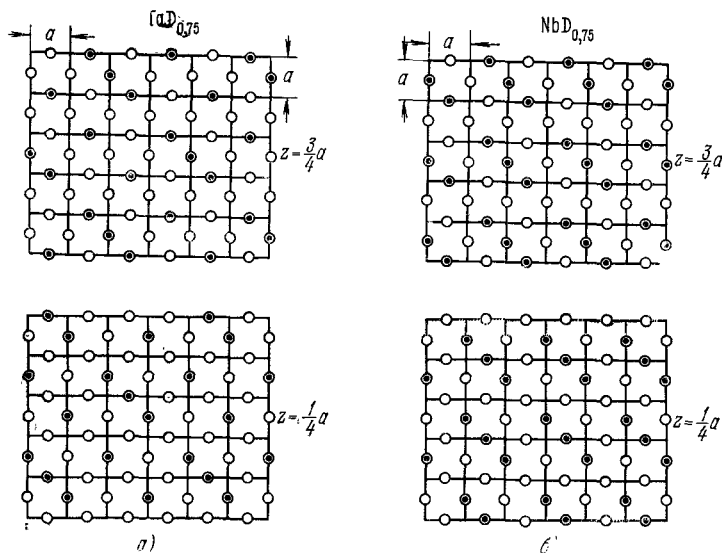


Рис. 32. Распределение атомов дейтерия в сверхструктурах $TaD_{0,75}$ и $NbD_{0,75}$; \circ — вакантные тетраэдрические междуузлия подрешеток $\bar{3}$ и $\bar{3}$; \odot — тетраэдрические междуузлия подрешеток $\bar{3}$ и $\bar{3}$, заполненные атомами дейтерия.

содержит только волновые векторы звезд (15.17) и удовлетворяет условию I. Это распределение имеет вид

$$\begin{aligned} n(p, \mathbf{R}) &= c(p) + \gamma_1 \eta_1 e^{i\pi(a_1^* + a_2^*) \mathbf{R}} + \frac{1}{2} \eta_3 \gamma_3 [(1 - i) e^{i\pi a_1^* \mathbf{R}} + \\ &+ (1 + i) e^{-i\pi a_1^* \mathbf{R}} + (1 + i) e^{i\pi a_2^* \mathbf{R}} + (1 - i) e^{-i\pi a_2^* \mathbf{R}}] \end{aligned} \quad (15.18a)$$

или

$$\begin{aligned} n(p; x, y, z) &= c(p) + \gamma_1 \eta_1 e^{i\pi(x+y)} + \\ &+ \eta_3 \gamma_3 (\cos \pi x + \sin \pi x + \cos \pi y - \sin \pi y). \end{aligned} \quad (15.18б)$$

¹) Следует иметь в виду, что равенство $\eta_2 \gamma_2 \approx 0$ для подрешетки $\bar{3}$ может выполняться лишь приближенно, так как в противном случае распределение атомов в $\bar{3}$ -й подрешетке оказалось бы более симметричным, чем в $\bar{3}$ -й подрешетке. Возможность такой ситуации противоречит выводам, полученным в конце § 10.

Рассуждения, аналогичные тем, которые были проведены для случая сверхструктуры $TaD_{0,75}$, дают значения

$$c(\mathcal{Z}) = 1/4, \quad \gamma_1\eta_1 = 1/4, \quad \gamma_3\eta_3 = 1/4 \quad (15.19a)$$

для подрешетки \mathcal{Z} и значения

$$c(\bar{\mathcal{Z}}) = 1/2, \quad \gamma_1\eta_1 \approx 1/2, \quad \gamma_3\eta_3 \approx 0 \quad (15.19b)$$

для подрешетки $\bar{\mathcal{Z}}$. Подставляя (15.19a) и (15.19b) в (15.186), получим распределение

$$n(\mathcal{Z}, \mathbf{R}) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} e^{i\pi(x+y)} + \frac{1}{4} (\cos \pi x + \sin \pi x + \cos \pi y - \sin \pi y) \quad (15.20a)$$

для подрешетки \mathcal{Z} и распределение

$$n(\bar{\mathcal{Z}}, \mathbf{R}) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{i\pi(x+y)} \quad (15.20b)$$

для подрешетки $\bar{\mathcal{Z}}$. Заполняя атомами дейтерия те узлы подрешеток \mathcal{Z} и $\bar{\mathcal{Z}}$ тетраэдрических междоузлий, в которых функция $n(p, \mathbf{R})$ равна единице, приходим к сверхструктуре $NbD_{0,75}$. Эта сверхструктура изображена на рис. 32, б.

§ 16. Равновесный ближний порядок в бинарных твердых растворах

В § 2 было показано, что выражение для интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных монокристаллом бинарного твердого раствора, состоит из двух частей. Одна из них описывает резкие максимумы, образующие правильные лауэвские отражения, другая — плавные распределения в пределах всего обратного пространства. Последнее отвечает так называемому диффузному рассеянию и обязано своим происхождением флуктуациям рассеивающей способности узлов кристаллической решетки. Если пренебречь эффектом статических искажений, то выражение (2.58) для интенсивности диффузного рассеяния можно переписать в форме

$$I(\mathbf{q}) = |f_A - f_B|^2 \langle |\bar{c}_A(\mathbf{k})|^2 \rangle, \quad (16.1)$$

где \mathbf{q} — разность волновых векторов падающего и рассеянного излучения, f_A и f_B — атомные факторы компонентов, \mathbf{k} — расстояние от точки \mathbf{q} обратного пространства до ближайшей к ней точки $2\pi\mathbf{H}$, где \mathbf{H} — вектор обратной решетки. Величина $\bar{c}_A(\mathbf{k})$ имеет вид (см. выражения (2.45) и (2.46)):

$$\bar{c}_A(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} [c_A(\mathbf{R}) - c_A] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (16.2)$$

Суммирование в (16.2) производится по всем узлам решетки Изинга. Случайные величины $c_A(\mathbf{R})$ определены таким образом, что они принимают значение, равное единице, если в узле \mathbf{R} находится атом сорта A , и равно нулю, если в узле \mathbf{R} находится атом сорта B . Символ $\langle \dots \rangle$ означает процедуру усреднения по термодинамическому ансамблю: $c_A = \langle c_A(\mathbf{R}) \rangle$ есть атомная доля компонента A . Выражение (16.1) справедливо для неупорядоченного бинарного раствора замещения, имеющего простую решетку Изинга.

Пользуясь выражением (16.2), можно представить величину $\langle |c_A(\mathbf{k})|^2 \rangle$ в форме

$$\langle |c_A(\mathbf{k})|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle [c_A(\mathbf{R}) - c_A][c_A(\mathbf{R}') - c_A] \rangle. \quad (16.3)$$

В равновесном неупорядоченном твердом растворе средние значения

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \langle [c_A(\mathbf{R}) - c_A][c_A(\mathbf{R}') - c_A] \rangle \quad (16.4)$$

зависят только от разности координат узлов \mathbf{R} и \mathbf{R}' , так как они не могут измениться при преобразовании трансляции $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{T}$, $\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}' + \mathbf{T}$. Если корреляция между заполнениями узлов \mathbf{R} и \mathbf{R}' атомами сорта A отсутствует, то среднее в (16.4) можно представить как произведение средних, которые, по определению, равны нулю:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') &= \langle [c_A(\mathbf{R}) - c_A][c_A(\mathbf{R}') - c_A] \rangle = \\ &= \langle [c_A(\mathbf{R}) - c_A] \rangle \langle [c_A(\mathbf{R}') - c_A] \rangle = 0. \end{aligned} \quad (16.5)$$

Из (16.5) следует, что величины $\tilde{\epsilon}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ являются мерой корреляции между заполнениями узлов решетки Изинга. Поэтому они носят название параметров корреляции. Параметры корреляции тесно связаны с вероятностями реализации пар атомов сорта A . Для того чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть заполнение атомами сорта A двух узлов, один из которых находится в точке $\mathbf{R}' = 0$, другой — в точке \mathbf{R} . Тогда

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{R}) = \langle [c_A(\mathbf{R}) - c_A][c_A(0) - c_A] \rangle. \quad (16.6)$$

Перемножая между собой все величины, стоящие под знаком среднего в (16.6), и производя последующее усреднение каждого слагаемого, получим:

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{R}) = \langle c_A(\mathbf{R}) c_A(0) \rangle - c_A^2. \quad (16.7)$$

Из (16.7) следует, что при $\mathbf{R} = 0$

$$\tilde{\epsilon}(0) = \langle c_A^2(0) \rangle - c_A^2 = \langle c_A(0) \rangle - c_A^2 = c_A - c_A^2 = c_A(1 - c_A). \quad (16.8)$$

В (16.8) мы воспользовались тождеством

$$c_A^2(\mathbf{R}) = c_A(\mathbf{R}),$$

следующим из определения случайной величины $c_A(\mathbf{R})$. Если $\mathbf{R} \neq 0$, то, по определению, среднее $\langle c_A(\mathbf{R}) c_A(0) \rangle$ есть вероятность одновременной реализации пары атомов сорта A , находящихся на расстоянии \mathbf{R} друг от друга. Эта вероятность равна вероятности реализации двух событий — нахождения атомов сорта A в узле $\mathbf{R}' = 0$ и в узле \mathbf{R} . Величина этой вероятности равна произведению вероятности c_A попадания атома A в узел \mathbf{R}' и условной вероятности $n(AR|A0)$ попадания атома A в узел \mathbf{R} при условии, что в узле $\mathbf{R}' = 0$ с достоверностью находится атом A :

$$\langle c_A(\mathbf{R}) c_A(0) \rangle = c_A n(AR|A0). \quad (16.9)$$

Подставляя (16.9) в (16.7), получим:

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{R}) = \begin{cases} c_A n(AR|A0) - c_A^2 & \text{при } \mathbf{R} \neq 0, \\ c_A(1 - c_A) & \text{при } \mathbf{R} = 0. \end{cases} \quad (16.10)$$

В теории рассеяния рентгеновских лучей часто используются так называемые уорреновские параметры ближнего порядка $\alpha(\mathbf{R})$, связанные с корреляционной функцией $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{R})$ соотношением

$$\alpha(\mathbf{R}) = \frac{\tilde{\varepsilon}(\mathbf{R})}{c_A(1 - c_A)}. \quad (16.11)$$

Учитывая определения (16.10), соотношение (16.11) можно переписать в форме

$$\alpha(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{n(AR|A0)}{c_B} - \frac{c_A}{c_B} & \text{при } \mathbf{R} \neq 0, \\ 1 & \text{при } \mathbf{R} = 0, \end{cases} \quad (16.12)$$

где $c_B = 1 - c_A$ — атомная доля компонента B . Так как

$$n(AR|A0) + n(BR|A0) = 1 \quad (16.13)$$

(равенство (16.13) отражает тот факт, что в узле \mathbf{R} с достоверностью находится либо атом сорта A , либо атом сорта B), то выражение (16.12) для параметров дальнего порядка можно переписать в виде

$$\alpha(\mathbf{R}) = \begin{cases} 1 - \frac{n(BR|A0)}{c_B} & \text{при } \mathbf{R} \neq 0, \\ 1 & \text{при } \mathbf{R} = 0. \end{cases} \quad (16.14)$$

Возвращаясь к выражению (16.3) для $\langle |\bar{c}_A(\mathbf{k})|^2 \rangle$, перепишем его, используя определение параметров корреляции (16.4), в виде

$$\langle |\bar{c}_A(\mathbf{k})|^2 \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}''} \tilde{\varepsilon}(\mathbf{R}'') = N\varepsilon(\mathbf{k}), \quad (16.15)$$

где

$$\mathbf{R}'' = \mathbf{R} - \mathbf{R}', \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}''} \tilde{\varepsilon}(\mathbf{R}'') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}''}. \quad (16.16)$$

Используя (16.15) в выражении для интенсивности (16.1), получим:

$$I(\mathbf{q}) = N |f_A - f_B|^2 \varepsilon(\mathbf{k}). \quad (16.17)$$

Интенсивность диффузного рассеяния можно выразить также через параметры ближнего порядка. Для этого необходимо в формуле (16.17) воспользоваться определением $\varepsilon(\mathbf{k})$ (16.16) и соотношением (16.11), связывающим параметры корреляции $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{R})$ и параметры ближнего порядка $\alpha(\mathbf{R})$. В результате получим:

$$I(\mathbf{q}) = N |f_A - f_B|^2 c_A (1 - c_A) \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (16.18)$$

Так как $\alpha(0) = 1$, то, выделяя из (16.18) слагаемое с $\mathbf{R} = 0$, перепишем (16.18) в окончательной форме:

$$I(\mathbf{q}) = N |f_A - f_B|^2 c_A (1 - c_A) \left[1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \right]. \quad (16.19)$$

Выражение (16.19) лежит в основе экспериментального определения параметров ближнего порядка.

Таким образом, мы пришли к выводу, что параметры корреляции могут быть выражены с помощью формулы (16.10) через условные вероятности $n(\mathbf{A}\mathbf{R} | \mathbf{A}0)$ обнаружить атом сорта A в узле \mathbf{R} , если в узле $\mathbf{R}' = 0$ с достоверностью находится также атом сорта A . Вероятность $n(\mathbf{A}\mathbf{R} | \mathbf{A}0)$, по существу, представляет собой равновесные числа заполнения узлов решетки атомами сорта A во внешнем поле, создаваемом атомом сорта A , находящимся с достоверностью в узле решетки $\mathbf{R}' = 0$. Поэтому для вычисления условной вероятности $n(\mathbf{A}\mathbf{R} | \mathbf{A}0)$ можно воспользоваться уравнением самосогласованного поля (10.4), в котором число заполнения узла $\mathbf{R}' = 0$ задано: $n(\mathbf{A}0 | \mathbf{A}0) = 1$. Тогда имеем:

$$n(\mathbf{A}\mathbf{R} | \mathbf{A}0) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu}{kT} + \frac{\tilde{V}(\mathbf{R})}{kT} + \sum_{\mathbf{R}' \neq 0} \frac{\tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{kT} n(\mathbf{A}\mathbf{R}' | \mathbf{A}0) \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (16.20)$$

Химический потенциал μ , по определению, является константой, не зависящей от координат \mathbf{R} . Поэтому он может быть определен при любых значениях \mathbf{R} , в частности, и при $\mathbf{R} \rightarrow \infty$. В последнем случае атом сорта A , с достоверностью находящийся в узле $\mathbf{R}' = 0$, перестает влиять на вероятности заполнения бесконечно удаленного от него узла \mathbf{R} , так как $V(\mathbf{R}) \rightarrow 0$ при $\mathbf{R} \rightarrow \infty$. Это, в свою очередь, приводит к тому, что вероятность заполнения узла \mathbf{R} атомом сорта A становится равной априорной вероятности

c_A , т. е. при $R \rightarrow \infty$

$$n(AR | A0) \rightarrow c_A.$$

Таким образом, при $R \rightarrow \infty$ уравнение (16.20) переходит в уравнение

$$c_A = \left[\exp \left(-\frac{\mu}{\chi T} + \frac{V(0)}{\chi T} c_A \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (16.21)$$

где при $R \rightarrow \infty$

$$V(0) = \sum_{R' \neq 0} \tilde{V}(R - R') \rightarrow \sum_{R''} \tilde{V}(R''). \quad (16.22)$$

Из (16.21) следует, что

$$e^{-\mu/\chi T} = \frac{1 - c_A}{c_A} \exp \left\{ -\frac{V(0)}{\chi T} c_A \right\}. \quad (16.23)$$

Подставляя (16.23) в (16.20), получим:

$$n(AR | A0) = \left\{ \frac{1 - c_A}{c_A} \exp \left[\frac{\tilde{V}(R)}{\chi T} + \sum_{R' \neq 0} \frac{\tilde{V}(R - R')}{\chi T} n(AR' | A0) - \frac{V(0)}{\chi T} c_A \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (16.24)$$

Величину $V(0)$ в (16.22) при произвольных R можно представить в виде

$$V(0) = \sum_{R'} \tilde{V}(R - R') = \tilde{V}(R) + \sum_{R' \neq 0} \tilde{V}(R - R'). \quad (16.25)$$

Подставляя (16.25) в (16.24), получим:

$$n(AR | A0) = \left\{ \frac{1 - c_A}{c_A} \exp \left[\frac{\tilde{V}(R)}{\chi T} (1 - c_A) + \sum_{R' \neq 0} \frac{\tilde{V}(R - R')}{\chi T} (n(AR' | A0) - c_A) \right] + 1 \right\}^{-1}. \quad (16.26)$$

Нелинейное уравнение (16.26) позволяет определить условную вероятность $n(AR | A0)$ для любого узла R и, следовательно, воспользовавшись соотношениями (16.10), определить параметры корреляции системы.

Интересно отметить, что уравнение (16.26) по своему виду напоминает уравнения теории Каули [96].

В общем случае решение (16.26) может быть найдено в результате использования вычислительных методов. Однако имеется один важный предельный случай, когда решение имеет довольно простую форму и может быть найдено аналитически. Это — случай малого ближнего порядка, когда уравнение (16.26) может быть линеаризовано. Для того чтобы провести линеаризацию, необходимо разложить экспоненту в (16.26) в ряд относительно ее

аргумента и ограничиться членами первого порядка (справедливость этой процедуры определяется малостью аргумента экспоненты). В результате получим:

$$\delta n(\mathbf{AR} | A0) + \frac{c_A(1-c_A)}{\chi T} \sum_{\mathbf{R}' \neq 0} \tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta n(\mathbf{AR}' | A0) = - \frac{c_A(1-c_A)^2 \tilde{V}(\mathbf{R})}{\chi T}, \quad (16.27)$$

где

$$\delta n(\mathbf{AR} | A0) = n(\mathbf{AR} | A0) - c_A. \quad (16.28)$$

Умножая правую и левую части уравнения (16.27) на $\exp(-i\mathbf{kR})$ и учитывая, что $\tilde{V}(0) = 0$, произведем суммирование по \mathbf{R} по всем узлам решетки Изинга, кроме нулевого. В результате получим выражение

$$\delta n_{AA}(\mathbf{k}) = \frac{-c_A(1-c_A)^2 \frac{V(\mathbf{k})}{\chi T} + (1-c_A)(D_1-1)}{1 + c_A(1-c_A)V(\mathbf{k})/\chi T}, \quad (16.29)$$

где

$$\delta n_{AA}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \delta n(\mathbf{AR} | A0) e^{-i\mathbf{kR}}, \quad (16.30)$$

$$V(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \tilde{V}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{kR}}, \quad \frac{1}{D_1} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + c_A(1-c_A)V(\mathbf{k})/\chi T}, \quad (16.31)$$

N — число узлов в решетке Изинга.

Из определения (16.10) следует, что

$$\varepsilon(\mathbf{R}) = \begin{cases} c_A \delta n(\mathbf{AR} | A0) & \text{при } \mathbf{R} \neq 0, \\ c_A(1-c_A) & \text{при } \mathbf{R} = 0. \end{cases} \quad (16.32)$$

Принимая во внимание выражение (16.32) и определение (16.30), перепишем (16.16) в форме

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = c_A(1-c_A) + c_A \delta n_{AA}(\mathbf{k}). \quad (16.33)$$

Подставляя (16.29) в (16.33), получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= c_A(1-c_A) + \frac{-c_A^2(1-c_A)^2 \frac{V(\mathbf{k})}{\chi T} + c_A(1-c_A)(D_1-1)}{1 + c_A(1-c_A)V(\mathbf{k})/\chi T} = \\ &= D_1 \frac{c_A(1-c_A)}{1 + c_A(1-c_A)V(\mathbf{k})/\chi T}. \end{aligned} \quad (16.34)$$

Выражение (16.34) позволяет получить окончательную формулу для интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Для этого необходимо подставить (16.34) в (16.17).

В результате получим:

$$I(\mathbf{q}) = N|f_A - f_B|^2 \frac{D_1 c_A (1 - c_A)}{1 + c_A (1 - c_A) V(\mathbf{k})/\kappa T}. \quad (16.35)$$

Формула (16.35) была впервые получена М. А. Кривоглазом [19] и затем в работе Клэппа и Мосса [97].

Так как с точностью до нескольких процентов $D_1 \approx 1$, то теория [19] устанавливает простую однозначную связь между интенсивностью диффузного рассеяния в точке обратного пространства, расположенной на расстоянии $(1/2\pi)\mathbf{k}$ от ближайшего к ней узла обратной решетки, и фурье-компонентой $V(\mathbf{k})$ энергии смещения. Это вызывает особый интерес в связи со следующим обстоятельством. Как было показано в § 10, в приближении самосогласованного поля термодинамика неидеального твердого раствора полностью определяется несколькими энергетическими параметрами. Этими параметрами являются фурье-компоненты $V(\mathbf{k}_s)$, отвечающие волновым векторам звезд, определяющих упорядоченные распределения атомов (10.9) (иными словами, фурье-компоненты $V(\mathbf{k})$, взятые в кристаллографически

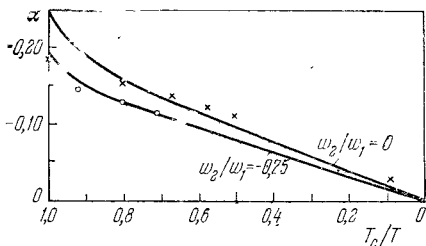


Рис. 33. Зависимость параметра ближнего порядка $\alpha(\mathbf{R})$, отвечающего ближайшим соседям в ГЦК решетке, от температуры; T_c — температура фазового перехода. Сплошные линии — зависимости, полученные с помощью формулы (16.34) для случаев $w_2/w_1 = 0$ (взаимодействие ближайших соседей) и $w_2/w_1 = -0,25$ (взаимодействие ближайших и следующих за ближайшими соседями). Крестиками отмечены значения, полученные методом Монте-Карло для $w_2/w_1 = 0$, кружками — для $w_2/w_1 = -0,25$ [98]. Величины w_1 и w_2 — энергии смещения соответственно в первой и второй координационной сфере.

неэквивалентных точках обратного пространства, в которых при упорядочении появляются сверхструктурные отражения).

Интересно отметить, что, несмотря на существенные упрощения, использовавшиеся при выводе формулы (16.35), эта формула дает хорошее согласие с результатами более точных расчетов. Это, в частности, можно видеть из рис. 33, взятого из работы [97]. На рисунке даны значения параметров ближнего порядка $\alpha(\mathbf{R})$ сплава Cu_3Au для ближайших соседей, полученные методом Монте-Карло [98] и полученные в результате перехода к фурье-оригиналу выражения (16.34) (отношения энергий смещения во второй и первой координационных сферах полагались равными нулю и $-0,25$). Как и следовало ожидать, наибольшее расхождение между двумя видами расчетов наблюдается вблизи точки фазового перехода порядок — беспорядок T_c .

Таким образом, использование выражения (16.35) дает уникальную возможность прямого экспериментального определения энергетических параметров системы $V(\mathbf{k}_s)$. Для этого необходимо провести измерения абсолютной интенсивности диффузного рассеяния в соответствующих точках \mathbf{k}_s обратного пространства неупорядоченной фазы и затем по формуле (16.35) определить значения параметра $V(\mathbf{k}_s)$.

Располагая энергетическими параметрами $V(\mathbf{k}_s)$, можно в приближении самосогласованного поля вычислить конфигурационную свободную энергию сплава. При этом следует воспользоваться выражениями (10.6) или (10.39) для внутренней энергии, (10.7) — для энтропии и (10.9) — для вероятности распределения атомов сорта A по узлам решетки Изинга. Зная свободную энергию, можно, в свою очередь, определить основные термодинамические характеристики сплава: теплоемкость, температурную зависимость параметров дальнего порядка, температуры фазовых переходов порядок — беспорядок, диаграмму равновесия твердого раствора и т. д.

Метод определения термодинамических характеристик по результатам измерения интенсивностей в нескольких точках обратного пространства неупорядоченного твердого раствора можно проиллюстрировать следующим примером, взятым из работы С. В. Семеновской [99]. В неупорядоченном твердом растворе Cu_3Au имеют место следующие значения интенсивностей в точке (100) обратного пространства (см. рис. 4 из работы [100]):

$$\frac{I(\mathbf{q}_{(100)})}{N|f_A - f_B|^2 c_A (1 - c_A)} = \begin{cases} 14,8 & \text{для температуры } 678 \text{ }^\circ\text{K}, \\ 6,7 & \text{для температуры } 723 \text{ }^\circ\text{K}. \end{cases} \quad (16.36)$$

Положив в уравнении (16.35) $c = c_{st} = 1/4$, $T = 678 \text{ }^\circ\text{K}$ и $723 \text{ }^\circ\text{K}$, получим уравнения, из которых можно определить значения $V(2\lambda_1^*)$ (вектор $2\lambda_1^*$ соответствует точке (100) обратного пространства):

$$\frac{1}{1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{678^\circ} \frac{V(2\lambda_1^*)}{\kappa}} = 14,8; \quad \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{723^\circ} \frac{V(2\lambda_1^*)}{\kappa}} = 6,7. \quad (16.37)$$

Первое уравнение в (16.37) дает $V(2\lambda_1^*)/\kappa = -3370 \text{ }^\circ\text{K}$, второе уравнение дает $V(2\lambda_1^*)/\kappa = -3300 \text{ }^\circ\text{K}$. Разница между двумя этими значениями достаточно мала и составляет примерно 2%. Она может быть связана с ошибкой эксперимента и с приближенным характером формулы (16.35). Примем, что величина $V(2\lambda_1^*)/\kappa$ равна среднему из этих двух значений, т. е.

$$\frac{V(2\lambda_1^*)}{\kappa} = -3330 \text{ }^\circ\text{K}. \quad (16.38)$$

Для сверхструктуры Cu_3Au ($c = c_{\text{st}} = \frac{1}{4}$) вероятность $n(\mathbf{R})$ имеет вид

$$n(\mathbf{R}) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \eta (e^{i2\pi\mathbf{a}_1^*\mathbf{R}} + e^{i2\pi\mathbf{a}_2^*\mathbf{R}} + e^{i2\pi\mathbf{a}_3^*\mathbf{R}}), \quad (16.39a)$$

или

$$n(x, y, z) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \eta (e^{i2\pi x} + e^{i2\pi y} + e^{i2\pi z}), \quad (16.39б)$$

где x, y, z — координаты узлов ГЦК решетки (см. выражения (10.16) и (10.19)). Подставляя (16.39a) в (10.6), получим выражение для внутренней энергии сплава Cu_3Au :

$$U = \frac{N}{2} V(0) \cdot \frac{1}{16} + \frac{N}{2} V(2\pi\mathbf{a}_1^*) \frac{3}{16} \eta^2. \quad (16.40)$$

Подставляя (16.39б) в (10.7), находим энтропию:

$$S = -\frac{\kappa N}{16} \left[(1 + 3\eta) \ln \frac{1 + 3\eta}{4} + 3(1 - \eta) \ln \frac{3(1 - \eta)}{4} + 3(1 - \eta) \ln \frac{1 - \eta}{4} + 3(3 + \eta) \ln \frac{3 + \eta}{4} \right]. \quad (16.41)$$

Свободная энергия системы есть

$$F = U - TS. \quad (16.42)$$

Изменение свободной энергии при упорядочении, как это следует из (16.40) — (16.42), равно

$$\begin{aligned} \Delta F(\eta) = F(\eta) - F(0) = & \frac{N}{2} V(2\pi\mathbf{a}_1^*) \frac{3}{16} \eta^2 + \\ & + \frac{\kappa NT}{4} \left[\frac{1 + 3\eta}{4} \ln \frac{1 + 3\eta}{4} + \frac{3(1 - \eta)}{4} \ln \frac{3(1 - \eta)}{4} + \frac{3(1 - \eta)}{4} \ln \frac{1 - \eta}{4} + \right. \\ & \left. + \frac{3(3 + \eta)}{4} \ln \frac{3 + \eta}{4} \right] - \frac{\kappa NT}{4} \left[\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{9}{4} \ln \frac{3}{4} \right]. \end{aligned} \quad (16.43)$$

Равновесный параметр дальнего порядка упорядоченной фазы определяется из уравнения (10.21), которое для интересующего нас случая $c = c_{\text{st}} = \frac{1}{4}$ имеет вид

$$\ln \frac{3(1 - \eta)^2}{(3 + \eta)(1 + 3\eta)} = \frac{V(2\pi\mathbf{a}_1^*)}{\kappa T} \eta. \quad (16.44)$$

Анализ уравнения (16.44) показывает, что фазовый переход порядок — беспорядок в сплаве Cu_3Au является фазовым переходом первого рода. Условием фазового перехода первого рода является равенство свободных энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз, т. е.

$$\Delta F(\eta, T) = F(\eta, T) - F(0, T) = 0. \quad (16.45)$$

Совместное решение уравнений (16.44) и (16.45) дает температуру фазового перехода порядок — беспорядок, которая

оказывается связанной с фурье-компонентой энергии смещения $V(2\lambda a_1^*)$ равенством

$$T_0 \approx -0,205 \frac{V(2\lambda a_1^*)}{\kappa}. \quad (16.46)$$

Подставляя численное значение (16.38) фурье-компоненты $V(2\lambda a_1^*)/\kappa$ в (16.46), получим значение температуры фазового перехода:

$$T_0 = 682 \text{ }^\circ\text{K}. \quad (16.47)$$

Эта температура на 19° выше, чем экспериментально измеренная температура фазового перехода $663 \text{ }^\circ\text{K}$. Таким образом, температура фазового перехода порядок — беспорядок, рассчитанная на основании измерения диффузного рассеяния неупорядоченным сплавом при $405 \text{ }^\circ\text{C}$ и $450 \text{ }^\circ\text{C}$, согласуется с экспериментальным значением с точностью в 3% .

До сих пор измерения интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей неупорядоченными сплавами проводились только для определения параметров ближнего порядка $\alpha(\mathbf{R})$. Однако параметры ближнего порядка, как правило, не представляют значительного интереса, так как они сложным и неявным образом зависят от потенциалов межатомного взаимодействия. Напротив, как было показано выше, исходная количественная информация об интенсивностях диффузного рассеяния в различных точках обратного пространства неупорядоченного сплава прямым и непосредственным образом связана с фурье-образом $V(\mathbf{k})$ потенциалов межатомного взаимодействия. Таким образом, для проведения термодинамического анализа системы нет необходимости прибегать к сложной и трудоемкой процедуре определения параметров ближнего порядка. Для этого достаточно воспользоваться теоретическими результатами, изложенными в § 10, и выражением (16.35), связывающим интенсивность диффузного рассеяния в отдельных точках обратного пространства с соответствующими значениями $V(\mathbf{k})$.

Такая работа, по-видимому, впервые была проведена С. В. Семеновской с сотрудниками для сплавов Fe — Al [101, 102]. В работах [103, 107] на основании измерений интенсивностей диффузного рассеяния в трех неэквивалентных точках обратного пространства неупорядоченного сплава [102] была рассчитана довольно сложная диаграмма равновесия системы Fe — Al. Новый подход, развитый в работах [99, 101—103], по-видимому, открывает новые возможности в использовании рассеяния рентгеновских лучей для исследования термодинамики сплавов. Некоторые результаты этих исследований будут изложены в следующем параграфе.

§ 17. Определение энергетических и термодинамических характеристик сплавов Fe—Al методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей

Как известно, в сплавах Fe—Al в интервале между нулем и 50 ат. % Al наблюдаются фазовые переходы порядок — беспорядок, в результате которых из неупорядоченного ОЦК раствора (α) образуются сверхструктуры типа DO_3 (α_1) и типа $B2$ (α_2). Сверхструктура DO_3 описывается распределением вероятностей

$$n_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) = c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} \exp\{i2\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*) \mathbf{R}\} + \frac{\eta_3}{4i} [\exp\{i\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*) \mathbf{R}\} - \exp\{-i\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*) \mathbf{R}\}]. \quad (17.1)$$

Подставляя в (17.1) значения (11.2), принимаемые радиусом-вектором \mathbf{R} в узлах ОЦК решетки Изинга, получим:

$$n(x, y, z) = c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} \exp[i2\pi(x + y + z)] + \frac{\eta_3}{2} \sin \pi(x + y + z). \quad (17.2)$$

Выражение (17.2) совпадает с (13.41), если в последнем выбрать значения коэффициентов $\gamma_1 = 1/4$, $\gamma_3 = 1/2$. Такой выбор коэффициентов γ_1 и γ_3 обеспечивает обычную нормировку параметров дальнего порядка η_1 и η_3 , которые оказываются равными единице в полностью упорядоченном состоянии. Распределение атомов в сверхструктуре типа $B2$ также описывается формулой (17.2), если положить в ней $\eta_3 \equiv 0$. Подставляя распределение (17.1) в (10.6) и (10.7), получим выражения для внутренней энергии и энтропии:

$$U = \frac{N}{2} c_{\text{Fe}}^2 V(0) + \frac{N}{2} V(\mathbf{k}_1) \frac{1}{16} \eta_1^2 + \frac{N}{2} V(\mathbf{k}_3) \frac{1}{8} \eta_3^2, \quad (17.3)$$

$$S(\eta) = -\kappa N \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} \right) \ln \left(c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} \right) + \left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} \right) \times \right. \right. \\ \times \ln \left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} \right) \left. \right] + \frac{1}{4} \left[\left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) + \right. \\ \left. + \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) + \right. \\ \left. + \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) + \right. \\ \left. + \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \right] \left. \right\}. \quad (17.4)$$

В (17.3) векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_3 таковы:

$$\mathbf{k}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*), \quad \mathbf{k}_3 = \pi(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*). \quad (17.5)$$

Они отвечают точкам (111) и $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ обратного пространства

ОЦК решетки. Полная свободная энергия системы

$$F = U - TS, \quad (17.6)$$

где U — полная внутренняя энергия, S — полная энтропия.

Наличие ферромагнетизма в сплавах Fe — Al существенно усложняет теоретический анализ системы. Анализ экспериментальных данных [104—106] по концентрационной зависимости полного спина, приходящегося на один узел решетки, показывает, что величина полного спина s_0 , приходящегося на один атом железа, практически постоянна вплоть до состава ≈ 25 ат. % Al. Анализ данных по магнитному упругому рассеянию нейтронов [106], по-видимому, свидетельствует, что электроны с нескомпенсированным спином находятся только вблизи атомов железа и отсутствуют вблизи атомов алюминия. Поэтому, в соответствии с экспериментальными данными, концентрационная зависимость полного спина s_0 , приходящегося на один атом железа, была выбрана в виде

$$s_0 = \begin{cases} 1,11 & \text{при } 0 < c_{Al} < 0,3, \\ 0 & \text{при } c_{Al} \geq 0,3. \end{cases} \quad (17.7)$$

Для определения свободной энергии системы спинов в [103, 107] была использована модель Гейзенберга. Согласно этой модели, гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}_{\text{сп}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \tilde{J}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}') \hat{s}(\mathbf{R}) \hat{s}(\mathbf{R}'), \quad (17.8)$$

где $\tilde{J}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — обменный интеграл между двумя атомами Fe в узлах \mathbf{R} и \mathbf{R}' ; $\hat{s}(\mathbf{R})$ и $\hat{s}(\mathbf{R}')$ — операторы полного спина в узлах \mathbf{R} и \mathbf{R}' соответственно; $c_{\text{Fe}}(\mathbf{R})$ — случайные величины, равные 1 или 0 в зависимости от того, находится ли в узле \mathbf{R} атом Fe или атом Al. Множитель $c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')$ в гамильтониане (17.8) позволяет учесть тот факт, что вклад в обменную энергию системы спинов дают лишь пары атомов железа. Производя в (17.8) усреднение по спиновым переменным, мы переходим к модельному конфигурационному гамильтониану

$$H_{\text{сп}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \tilde{J}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle \hat{s}(\mathbf{R}) \hat{s}(\mathbf{R}') \rangle_{\text{сп}} c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}')$$

или же

$$H_{\text{сп}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \tilde{J}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') s_0^2 \sigma_m^2 c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}'), \quad (17.9)$$

где

$$\langle \hat{s}(\mathbf{R}) \hat{s}(\mathbf{R}') \rangle_{\text{сп}} \approx \langle \hat{s}(\mathbf{R}) \rangle_{\text{сп}} \langle \hat{s}(\mathbf{R}') \rangle_{\text{сп}} = s_0^2 \sigma_m^2, \quad (17.10)$$

$\sigma_m = \frac{|\langle \hat{s}(\mathbf{R}) \rangle_{\text{сп}}|}{s_0}$ — значение относительной намагниченности сплава,

$\langle \dots \rangle_{\text{сп}} = \text{Sp}(\dots) \exp\left(-\frac{\hat{H}_{\text{сп}}}{\kappa T}\right)$. Аппроксимация (17.10) отвечает переходу к приближению молекулярного поля.

Складывая модельный магнитный гамильтониан (17.9) с гамильтонианом (9.7), получим полный конфигурационный модельный гамильтониан сплава в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \tilde{V}_{\text{полн}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}) c_{\text{Fe}}(\mathbf{R}'); \quad (17.11)$$

здесь

$$\tilde{V}_{\text{полн}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \tilde{V}_{\text{прм}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \tilde{J}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') s_0^2 \sigma_m^2, \quad (17.12)$$

где $\tilde{V}_{\text{прм}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — энергия смещения в парамагнитном состоянии. Из (17.11) следует, что учет магнетизма в выражении для внутренней энергии сводится к замене фурье-компонент в выражении (17.3):

$$V(\mathbf{k}) \rightarrow V_{\text{полн}}(\mathbf{k}), \quad (17.13)$$

где

$$V_{\text{полн}}(\mathbf{k}) = V_{\text{прм}}(\mathbf{k}) + J(\mathbf{k}) s_0^2 \sigma_m^2. \quad (17.14)$$

В отношении энтропии системы ситуация оказывается более сложной. Полная энтропия равна сумме энтропии (17.4) и магнитной энтропии системы спинов. В приближении молекулярного поля магнитная энтропия может быть вычислена как энтропия системы невзаимодействующих спинов, сумма которых задана и равна $N_{\text{Fe}} s_0 \sigma_m$, где N_{Fe} — число атомов Fe в кристалле. Вычисления для спина, равного 1 и $1/2$, были проведены в работах [107, 103] и дают:

$$S_{\text{магн}} = \kappa c_{\text{Fe}} N \left[-(1 + \sigma_m) \ln(\sigma_m + \sqrt{4 - 3\sigma_m^2}) - \right. \\ \left. - (1 - \sigma_m) \ln 2(1 - \sigma_m) + \ln(8 - 6\sigma_m + 2\sqrt{4 - 3\sigma_m^2}) \right] \text{ для } s_0 = 1, \quad (17.15a)$$

$$S_{\text{магн}} = -\frac{\kappa}{2} c_{\text{Fe}} N [(1 + \sigma_m) \ln(1 + \sigma_m) + \\ + (1 - \sigma_m) \ln(1 - \sigma_m)] \text{ для } s_0 = 1/2. \quad (17.15b)$$

Складывая конфигурационную энтропию (17.4) и магнитную энтропию (17.15), получим полную энтропию системы S . Полная внутренняя энергия системы может быть получена из выражения (17.3) в результате подстановки в него (17.13). Таким образом, используя (17.3), (17.14), (17.4) и (17.15), получим окончательное выражение для полной свободной энергии:

$$\frac{F}{N} = \frac{1}{2} [V_{\text{прм}}(0) + J(0) s_0^2 \sigma_m^2] c_{\text{Fe}}^2 + \frac{1}{2} [V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_1) + J(\mathbf{k}_1) s_0^2 \sigma_m^2] \frac{\eta_1^2}{16} + \\ + \frac{1}{2} [V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_3) + J(\mathbf{k}_3) s_0^2 \sigma_m^2] \frac{\eta_3^2}{8} + \kappa T \left[\frac{1}{2} \left(c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} \right) \ln \left(c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} \right) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} \right) \ln \left(1 - c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} \right) + \frac{1}{4} \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \times \\
& \times \ln \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) + \\
& + \frac{1}{4} \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(c_{\text{Fe}} - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) + \\
& + \frac{1}{4} \left(1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left[1 - c_{\text{Fe}} + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right] - TS_{\text{Магн.}} \quad (17.16)
\end{aligned}$$

Используя (17.16), а также условия равенства нулю первых производных от свободной энергии $\partial F/\partial \eta_1$, $\partial F/\partial \eta_3$ и $\partial F/\partial \sigma_m$, получим систему трех трансцендентных уравнений для определения равновесных значений параметров дальнего порядка η_1 , η_3 и относительной намагниченности σ_m :

$$\ln \frac{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \left(c - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right)}{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \left(c - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right)} = \frac{V_{\text{полн}}(k_3)}{\chi T} \eta_3, \quad (17.17)$$

$$\ln \frac{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \left(c + \frac{\eta_1}{4} \right)}{\left(1 - c - \frac{\eta_1}{4} \right) \left(c - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right)} = - \frac{V_{\text{полн}}(k_1)}{2\chi T} \eta_1 - \frac{V_{\text{полн}}(k_3)}{2\chi T} \eta_3$$

(сравните с (13.48)), где $V_{\text{полн}}(k)$ определяется в (17.14), и

$$\ln \frac{\sigma_m + \sqrt{4 - 3\sigma_m^2}}{2(1 - \sigma_m)} = \frac{3}{2} \frac{T_c}{T} \sigma_m \quad \text{для } s_0 = 1, \quad (17.18a)$$

$$\ln \frac{1 + \sigma_m}{1 - \sigma_m} = 2\sigma_m \frac{T_c}{T} \quad \text{для } s_0 = \frac{1}{2}, \quad (17.18b)$$

где T_c (температура Кюри) равна:

$$T_c = - \frac{2s_0^2}{\chi 3c_{\text{Fe}}} \left[J(0) c_{\text{Fe}}^2 + J(k_1) \frac{\eta_1^2}{16} + J(k_3) \frac{\eta_3^2}{8} \right] \quad \text{для } s_0 = 1, \quad (17.19a)$$

$$T_c = - \frac{s_0^2}{\chi c_{\text{Fe}}} \left[J(0) c_{\text{Fe}}^2 + J(k_1) \frac{\eta_1^2}{16} + J(k_3) \frac{\eta_3^2}{8} \right] \quad \text{для } s_0 = \frac{1}{2}. \quad (17.19b)$$

Температурные зависимости $\sigma_m = \sigma_m(T/T_c)$, рассчитанные из формул (17.18a) и (17.18b), практически совпадают.

В работе [103] система уравнений (17.17) была представлена в более простой форме:

$$\begin{aligned}
& \ln \frac{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \left(c - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right)}{\left(1 - c + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \left(c - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right)} = \frac{V_{\text{полн}}(k_3)}{\chi T} \eta_3, \\
& \eta_3 = 2 \left\{ \frac{\left(c + \frac{\eta_1}{4} \right)^2 \left(1 - c + \frac{\eta_1}{4} \right)^2 \exp x - \left(c - \frac{\eta_1}{4} \right)^2 \left(1 - c - \frac{\eta_1}{4} \right)^2}{\left(c + \frac{\eta_1}{4} \right)^2 \exp x - \left(1 - c - \frac{\eta_1}{4} \right)^2} \right\}^{1/2}, \quad (17.20)
\end{aligned}$$

где

$$\varphi = \frac{\eta_1}{\kappa T} [V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_1) + J(\mathbf{k}_1) s_0^2 s_m^2] = \frac{\eta_1}{\kappa T} V_{\text{полн}}(\mathbf{k}_1).$$

Для построения диаграммы равновесия Fe — Al необходимо выразить свободную энергию (17.16) через температуру T и состав c . Для этого следует выразить равновесные значения η_1 , η_3 и σ_m через T и c с помощью системы уравнений (17.20) и (17.18) и затем подставить их в выражение для свободной энергии (17.16). Из формул (17.16), (17.18) — (17.20) следует, что термодинамика сплава в ферромагнитном состоянии определяется шестью энергетическими параметрами: $V_{\text{полн}}(0)$, $V_{\text{полн}}(\mathbf{k}_1)$, $V_{\text{полн}}(\mathbf{k}_3)$ и $J(0) s_0^2$, $J(\mathbf{k}_1) s_0^2$, $J(\mathbf{k}_3) s_0^2$.

Три первых параметра могут быть определены в результате измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в трех неэквивалентных точках обратного пространства — (000), (111) и $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ неупорядоченного сплава с помощью формулы (16.35):

$$J(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}) = |f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}}|^2 \frac{c_{\text{Fe}}(1 - c_{\text{Fe}})}{1 + c_{\text{Fe}}(1 - c_{\text{Fe}}) V_{\text{полн}}(\mathbf{k})/\kappa T}. \quad (17.21)$$

Следует, однако, иметь в виду, что параметры $V_{\text{полн}}(\mathbf{k})$ в ферромагнитном состоянии сплава не являются константами. Они содержат слагаемые (см. выражение (17.14)), зависящие через квадраты намагниченности от температуры и состава. Для того чтобы исключить эти слагаемые, следует производить измерение интенсивностей диффузного рассеяния при температурах, расположенных выше магнитной температуры Кюри: выше точки Кюри $\sigma_m \equiv 0$ и, следовательно, $V_{\text{полн}}(\mathbf{k}) = V_{\text{прм}}(\mathbf{k})$.

В работе [102] определение величин $V_{\text{прм}}(\mathbf{k})$ производилось иначе. Анализ интенсивностей диффузного рассеяния в точках типа $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ обратного пространства показал, что величины $V_{\text{полн}}(\mathbf{k}_3)$ практически не зависят от T и c . Это, как следует из (17.14), по существу свидетельствует о том, что $J(\mathbf{k}_3) \approx 0$. Равенство $J(\mathbf{k}_3) \approx 0$ имеет место в приближении ближайших соседей для обменного интеграла: в приближении ближайших соседей

$$J(0) = -J(\mathbf{k}_1), \quad J(\mathbf{k}_3) = 0. \quad (17.22)$$

Используя (17.22) в (17.19), можно видеть, что выражения (17.19) для магнитной температуры Кюри упрощаются:

$$T_c = -\frac{2}{3c_{\text{Fe}}} \frac{J(0)}{\kappa} s_0^2 \left(c_{\text{Fe}}^2 - \frac{\eta_1^2}{16} \right) \quad \text{для } s_0 = 1, \quad (17.23a)$$

$$T_c = -\frac{1}{c_{\text{Fe}}} \frac{J(0)}{\kappa} s_0^2 \left(c_{\text{Fe}}^2 - \frac{\eta_1^2}{16} \right) \quad \text{для } s_0 = 1/2. \quad (17.23б)$$

Наилучшее согласие между наблюдаемыми и вычисленными температурами Кюри отмечается при значениях

$$-\frac{J(0)}{\kappa} s_0^2 = \begin{cases} 1710^\circ\text{K} & \text{при } c_{\text{Al}} < 0,3, \\ 0 & \text{при } c_{\text{Al}} \geq 0,3. \end{cases} \quad (17.24)$$

Измерения интенсивностей вблизи структурных узлов обратной решетки [102] позволили определить величину

$$V_{\text{полн}}(0) = V_{\text{прм}}(0) + J(0) s_0^2 s_m^2,$$

измерения в четырех точках обратного пространства типа (120) — величину

$$V_{\text{полн}}(\mathbf{k}_1) = V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_1) + J(\mathbf{k}_1) s_0^2 s_m^2 \approx V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_1) - J(0) s_0^2 s_m^2$$

и, наконец, измерения в четырех точках типа $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ — величину

$$V_{\text{полн}}(\mathbf{k}_3) = V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_3) + J(\mathbf{k}_3) s_0^2 s_m^2 \approx V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_3).$$

Учитывая, что $-J(0) s_0^2 / \kappa = 1710^\circ\text{K}$, эти измерения позволили получить следующие численные значения энергетических параметров:

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{прм}}(0)}{\kappa} &= +5800^\circ \pm 200^\circ && \text{для } s_0 = 1/2 \text{ и } s_0 = 1; \\ \frac{V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_1)}{\kappa} &= \begin{cases} -5000^\circ \pm 200^\circ & \text{для } s_0 = 1/2, \\ -5400^\circ \pm 200^\circ & \text{для } s_0 = 1; \end{cases} && (17.25) \\ \frac{V_{\text{прм}}(\mathbf{k}_3)}{\kappa} &= -3700^\circ \pm 200^\circ && \text{для } s_0 = 1/2 \text{ и } s_0 = 1. \end{aligned}$$

Численные расчеты с константами (17.24) и (17.25), проведенные по формулам (17.16), (17.18) — (17.20) для случая $s_0 = 1$ на ЭВМ Минск-32, позволили построить диаграмму равновесия температура — состав сплавов Fe — Al [107]. Эта диаграмма приведена на рис. 34, а. На рис. 34, б для сравнения показана последняя и, по-видимому, наиболее надежная диаграмма, построенная в [30] методом электронной микроскопии. Из этого сравнения видно, что рассчитанная диаграмма довольно хорошо согласуется с известными экспериментальными данными. Интересно отметить, что она практически совпадает с диаграммой, рассчитанной в [103] для случая $s_0 = 1/2$. Диаграмма, приведенная на рис. 34, а, содержит небольшую двухфазную область $\alpha_m + \alpha_2$, а также двухфазные области $\alpha_m + \alpha_{1m}$ и $\alpha_m + \alpha_{1n}$. Однако при этом получены и совершенно новые результаты.

Так, например, обнаружено расслоение упорядоченного твердого раствора α_1 на две фазы — магнитную фазу (α_{1m}) и парамагнитную фазу (α_{1n}). Расслоение обусловлено ферромагнетизмом сплавов Fe — Al. Левая граница двухфазной области $\alpha_{1m} + \alpha_{1n}$

совпадает с линией магнитных точек Кюри. Последнее обстоятельство приводит к уникальному эффекту — выделяющаяся фаза α_{1m} находится вблизи магнитной точки Кюри в интервале температур от 419 °С до 340 °С. Критическая точка K на

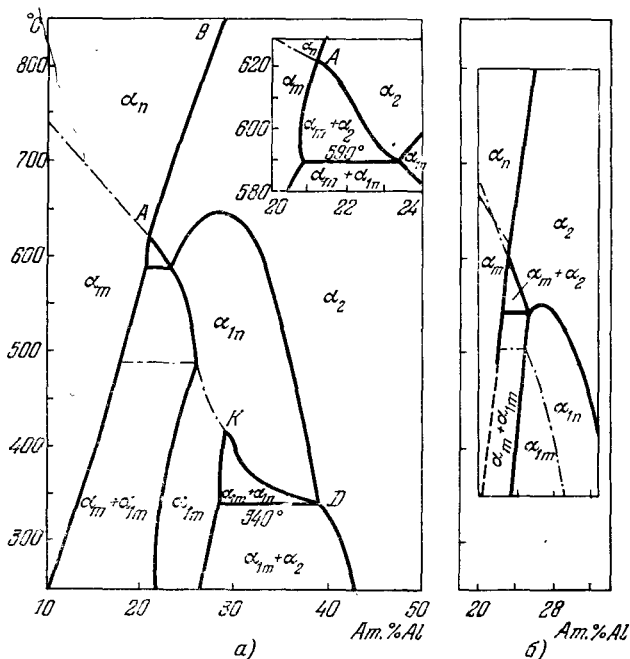


Рис. 34. Диаграммы равновесия Fe — Al. а) Теоретическая диаграмма, вычисленная [107] для системы Fe — Al по данным о диффузном рассеянии (магнитная энтропия отвечает случаю $s_0 = 1$). Обозначения: α_n и α_m — неупорядоченный твердый раствор, немагнитный и магнитный; α_{1n} и α_{1m} — твердый раствор, упорядоченный по типу Fe_3Al , немагнитный и магнитный; α_2 — твердый раствор, упорядоченный по типу CsCl. б) Экспериментальная диаграмма, полученная методами электронномикроскопического фазового анализа.

диаграмме равновесия (см. рис. 34, а) имеет координаты $T_K = 419$ °С, $c_K = 29$ ат. % Al, критическая точка D — координаты $T_D = 340$ °С, $c_D = 39$ ат. % Al.

Новой деталью рассчитанной диаграммы равновесия является существование двухфазной области $\alpha_{1m} + \alpha_2$, при температурах ниже 340 °С (см. рис. 34, а). В двухфазной области $\alpha_{1m} + \alpha_2$ фаза α_{1m} , так же как и в двухфазной области $\alpha_{1n} + \alpha_{1m}$, находится при температурах, близких к магнитной температуре Кюри.

Кроме того, показано, что положение точки A определяется пересечением линии точек Кюри с линией точек Курнакова для фазового перехода второго рода $\alpha \rightleftharpoons \alpha_2$. Из расчета [107] следует, что двухфазные области $\alpha_m + \alpha_{1m}$ и $\alpha_2 + \alpha_{1m}$ генетически связаны

с линией точек Курнакова для фазового перехода второго рода $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1$, который протекал бы в отсутствие распада.

Теоретическая диаграмма, однако, дает несколько завышенную температуру фазового перехода второго рода $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ для сплава Fe — 29 ат. % Al. Этот дефект, по-видимому, органически связан со спецификой приближения самосогласованного поля, использованного в расчетах (сравните с аналогичным эффектом завышения температуры фазового перехода в Cu_3Au , отмеченным в конце § 16). Он может быть преодолен в результате учета корреляционных эффектов [125].

Следует отметить, что хорошее согласие вычисленных и измеренных значений σ_m (рис. 35) оправдывает применение в расчетах [103, 107] приближенного учета магнитной энергии. Анализ, проведенный в работах [103, 107] на примере сплавов Fe — Al, по существу показывает, что использование метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллами неупорядоченных твердых растворов вместе с теорией неидеальных растворов, изложенной в §§ 10, 16, может служить эффективным средством исследования термодинамических свойств сплавов. При этом

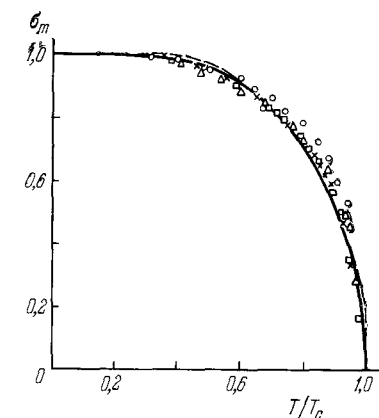


Рис. 35. Температурная зависимость относительной намагниченности σ_m , рассчитанная по формуле (17.18) (сплошная кривая). Экспериментальные данные для сплавов Fe — Al при 5, 10, 15, 20 ат. % Al показаны соответственно значками \circ , \times , \triangle , \square .

для построения теоретической диаграммы равновесия не требуется использования подгоночных параметров, «привязывающих» теоретическую диаграмму равновесия к известным из эксперимента температурам фазовых переходов.

§ 18. Вычисление фурье-компонент энергий смешения методом псевдопотенциала

Излагавшаяся выше статистическая теория упорядочивающихся сплавов является феноменологической в том смысле, что фигурирующие в ней фурье-компоненты энергий смешения $V(\mathbf{k})$ взяты в сверхструктурных узлах обратной решетки и сами энергии смешения полагаются заданными. Определение парных потенциалов и их фурье-компонент в рамках микроскопической теории представляет собой исключительно сложную задачу, которая до недавнего времени не могла быть решена удовлетворительным образом. Однако за последние десять лет в электронной теории металлов наметился существенный прогресс, связанный с разви-

тием так называемого метода псевдопотенциала [48]. Этот метод позволяет определять, по существу из «первых принципов», межатомное взаимодействие в непереходных металлах и их сплавах. Целый ряд расчетов уже убедительно доказал адекватность и достаточную точность такого определения [48, 108—114]. В частности, удалось проанализировать характер межатомной связи и кристаллические структуры некоторых упорядоченных фаз и интерметаллических соединений [108—112].

В основе теории псевдопотенциалов лежит тот факт, что в непереходных металлах эффективный потенциал (псевдопотенциал), действующий на электроны в зоне проводимости со стороны решетки ионных остовов, в силу ряда причин (см. [48, 49]) является в некотором смысле слабым. При этом для описания электронов в металле можно использовать теорию возмущений по псевдопотенциалам и в ряде случаев ограничиться первыми порядками ряда теории возмущений. Парное межатомное взаимодействие в сплаве, которое было принято в изложенной выше статистикотермодинамической теории, может быть получено в теории псевдопотенциалов, если ограничиться в ней вторым порядком теории возмущений. В настоящем параграфе, следуя работе [114], мы покажем, каким образом могут быть вычислены фурье-компоненты энергии смещения бинарного твердого раствора непереходных металлов $V(\mathbf{k})$ через микроскопические характеристики электрон-ионной системы.

Полная энергия электрон-ионной системы сплава, зависящая от конфигурации ионов, имеет вид

$$H = E_{bs} + E_{es}, \quad (18.1)$$

где E_{bs} — так называемая энергия зонной структуры, представляющая собой энергию электронов в поле ионов A и B , E_{es} — электростатическая энергия ионов в однородном поле отрицательного заряда, обеспечивающего электронейтральность системы.

Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу энергия зонной структуры E_{bs} имеет обычный вид (см., например, [49]):

$$E_{bs} = - \frac{v}{8\pi N} \sum_q' q^2 |W_0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon^*(q)}, \quad (18.2)$$

где

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{2k_F}{\pi q^2} \left[1 + \frac{(2k_F)^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \quad (18.3)$$

есть статическая диэлектрическая проницаемость электронного газа, вычисленная в приближении Хартри; k_F — фермиевский волновой вектор; $\varepsilon^*(q)$ — диэлектрическая проницаемость с учетом обменно-корреляционных поправок (см. [48]); $W_0(q)$ — форм-фактор неэкранированного возмущающего потенциала (в данном случае полного неэкранированного псевдопотенциала

$\bar{W}_0(\mathbf{r})$), равный его фурье-образу:

$$W_0(\mathbf{q}) = \frac{1}{v} \int d^3r \bar{W}_0(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}. \quad (18.4)$$

В соответствии с процедурой теории возмущений фермиевский волновой вектор определяется обычным соотношением, следующим из теории идеального ферми-газа:

$$k_F = (3\pi^2 \bar{Z}/v)^{1/3}, \quad (18.5)$$

где $\bar{Z} = c_A Z_A + c_B Z_B$ есть средний заряд узла (Z_A и Z_B — заряды ионов A и B соответственно).

Суммирование в (18.2) по волновому вектору \mathbf{q} производится по всем точкам бесконечного квазиконтинуума, кроме точки $\mathbf{q} = 0$. Наличие диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{q})$ в формуле (18.2) учитывает эффект экранирования кулоновского взаимодействия свободными электронами.

В сплаве с произвольным расположением ионов полный неэкранированный псевдопотенциал равен

$$\bar{W}_0(\mathbf{r}) = \sum_n [\bar{W}_A^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) c_A(\mathbf{r}_n) + \bar{W}_B^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) c_B(\mathbf{r}_n)], \quad (18.6)$$

где $c_A(\mathbf{r}_n)$ и $c_B(\mathbf{r}_n)$ — случайные величины, равные единице, если ион, находящийся в положении \mathbf{r}_n , является ионом сорта A или B соответственно, и равные нулю в противоположном случае.

Фурье-образ функции (18.6) есть

$$W_0(\mathbf{q}) = W_A^0(\mathbf{q}) \sum_n c_A(\mathbf{r}_n) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n} + W_B^0(\mathbf{q}) \sum_n c_B(\mathbf{r}_n) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n}, \quad (18.7)$$

где $W_A^0(\mathbf{q})$ и $W_B^0(\mathbf{q})$ — форм-факторы неэкранированных потенциалов ионов A и B соответственно. Интересно обратить внимание на идентичность определений (18.6) для полного псевдопотенциала сплава и (2.18) для полной электронной плотности сплава, а также определений (18.7) для форм-фактора псевдопотенциала и (2.19) для амплитуды рассеяния рентгеновских лучей. Последнее обстоятельство позволяет провести преобразования функции $W_0(\mathbf{q})$, аналогичные преобразованиям (2.22) — (2.29). Если при этом пренебречь эффектом статических смещений ионов из узлов кристаллической решетки, т. е. положить $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}$, где \mathbf{R} — радиус-вектор узлов решетки Изинга, то в результате получим:

$$W_0(\mathbf{q}) = \bar{W}_0 \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} + \sum_{\mathbf{R}} \Delta W_0(\mathbf{q}, \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \quad (18.8)$$

где

$$\bar{W}_0 = W_A^0(\mathbf{q}) c_A + W_B^0(\mathbf{q}) c_B \quad (18.9)$$

есть форм-фактор неэкранированного «среднего» иона,

$$\Delta W_0(\mathbf{q}, \mathbf{R}) = [W_B^0(\mathbf{q}) - W_A^0(\mathbf{q})] [c_B(\mathbf{R}) - c_A] \quad (18.10)$$

— флюктуирующая часть форм-фактора узла решетки \mathbf{R} , связанная с заполнением узла ионами различного сорта.

В § 2 было показано, что первое слагаемое в (18.8) отлично от нуля только в узлах обратной решетки Изинга (при $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$). Напротив, второе слагаемое в (18.8), по определению, равно нулю в узлах обратной решетки при $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$ и отлично от нуля во всей остальной части обратного пространства. Учитывая это обстоятельство, можно представить функцию $|W_0(\mathbf{q})|^2$ в виде двух слагаемых:

$$|W_0(\mathbf{q})|^2 = |\bar{W}_0(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \right|^2 + |W_B^0(\mathbf{q}) - W_A^0(\mathbf{q})|^2 |\tilde{c}_B(\mathbf{q})|^2, \quad (18.11)$$

где

$$\tilde{c}_B(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} [c_B(\mathbf{R}) - c_B] e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}. \quad (18.12)$$

Так как величины $W_A^0(\mathbf{q})$ и $W_B^0(\mathbf{q})$ в выражении (18.11) являются аналогами атомных факторов рассеяния f_A и f_B , то в отсутствие статических смещений первое и второе слагаемые в (18.11) являются аналогами выражений (2.31) и (2.57) для интенсивности структурных отражений и диффузного рассеяния рентгеновских лучей соответственно.

Подставляя (18.11) в (18.2), легко видеть, что выражение для E_{bs} может быть записано в виде

$$E_{bs} = \bar{E}_{bs} + \Delta E_{bs}, \quad (18.13)$$

где

$$\bar{E}_{bs} = -\frac{Nv}{8\pi} \sum_{\mathbf{H}}' (2\pi\mathbf{H})^2 |\bar{W}_0(2\pi\mathbf{H})|^2 \frac{\varepsilon(2\pi\mathbf{H}) - 1}{\varepsilon^*(2\pi\mathbf{H})} \quad (18.14)$$

(сумма берется по всем векторам \mathbf{H} обратной решетки, кроме $\mathbf{H} = 0$),

$$\Delta E_{bs} = -\frac{v}{8\pi N} \sum_{\mathbf{q}}' q^2 |W_B^0(\mathbf{q}) - W_A^0(\mathbf{q})|^2 \frac{\varepsilon(\mathbf{q}) - 1}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |\tilde{c}_B(\mathbf{q})|^2. \quad (18.15)$$

Произвольный волновой вектор \mathbf{q} можно всегда представить в виде

$$\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}, \quad (18.16)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, определенный в первой зоне Бриллюэна решетки Изинга. Из определения (18.12) и тождества $\exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{R}) \equiv 1$ следует, что

$$\tilde{c}_B(\mathbf{q}) = \tilde{c}_B(\mathbf{k}) \quad (18.17)$$

(тождество $\exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{R}) \equiv 1$ является следствием свойства вектора обратной решетки (2.13)).

Подставляя (18.16) в (18.15) и используя (18.17), получим:

$$\Delta E_{\text{bs}} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}}' V_{\text{bs}}(\mathbf{k}) |\tilde{c}_B(\mathbf{k})|^2, \quad (18.18)$$

где

$$V_{\text{bs}}(\mathbf{k}) = -\frac{v}{4\pi} \sum_{\mathbf{H}} (2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k})^2 \times \\ \times \left[W_B^0(|2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}|) - W_A^0(|2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}|) \right]^2 \frac{\varepsilon(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}) - 1}{\varepsilon^*(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k})}. \quad (18.19)$$

Во многом аналогичные вычисления электростатической энергии, проведенные в [115], дают

$$E_{\text{es}} = \bar{E}_{\text{es}} + \Delta E_{\text{es}}, \quad (18.20)$$

где

$$\bar{E}_{\text{es}} = \frac{N\bar{Z}^2 \alpha_{\text{M}}}{2r_0} \quad (18.21)$$

есть электростатическая энергия «средней» решетки Изинга, в каждом узле которой находится средний заряд \bar{Z} , а электростатическая энергия ΔE_{es} связана с отклонениями заряда в узлах решетки Изинга от своего среднего значения; α_{M} — постоянная Маделунга, r_0 — атомный радиус.

Величина ΔE_{es} , рассчитанная в [115] методом Эвальда [116, 117], равна

$$\Delta E_{\text{es}} = \frac{N(Z_B - Z_A)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{vN^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{-\frac{q^2}{\xi}} |\tilde{c}(\mathbf{q})|^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{R} \\ \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} [c_B(\mathbf{R}) c_B(\mathbf{R}') - c_B^2] \frac{1 - \text{erf}(\sqrt{\frac{\xi}{\pi}} |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \right. \\ \left. - 2 \sqrt{\frac{\xi}{\pi}} c_B (1 - c_B) \right\}. \quad (18.22)$$

Параметр Эвальда ξ в (18.22) подбирается обычно таким образом, чтобы достигалась оптимальная сходимость сумм по \mathbf{q} и \mathbf{R} . В частности, удобно выбрать такое значение ξ , чтобы вклад в энергию сумм по \mathbf{R} и \mathbf{R}' был пренебрежимо мал. Тогда

$$\Delta E_{\text{es}} \approx \frac{N(Z_B - Z_A)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{vN^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{-\frac{q^2}{4\xi}} |\tilde{c}(\mathbf{q})|^2 - 2 \sqrt{\frac{\xi}{\pi}} c_B (1 - c_B) \right\}. \quad (18.23)$$

Используя те же преобразования, что и при переходе от формулы (18.15) к (18.18), перепишем выражение (18.23) в форме

$$\Delta E_{\text{es}} \approx \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} V_{\text{es}}(\mathbf{k}) |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 - N(Z_B - Z_A)^2 c_B (1 - c_B) \sqrt{\frac{\xi}{\pi}}, \quad (18.24)$$

где

$$V_{\text{es}}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi(Z_B - Z_A)^2}{v} \sum_{\mathbf{H}} \frac{1}{|2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}|^2} \exp\left\{-\frac{|2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}|^2}{4\xi}\right\}. \quad (18.25)$$

Складывая выражения (18.14), (18.18), (18.21) и (18.24), получим выражение для полной энергии (18.1):

$$H = H_0 + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) |\bar{c}(\mathbf{k})|^2, \quad (18.26)$$

где

$$H_0 = -\frac{Nv}{8\pi} \sum_{\mathbf{H}}' (2\pi\mathbf{H})^2 |\bar{W}_0(2\pi\mathbf{H})|^2 \frac{\varepsilon(2\pi\mathbf{H}) - 1}{\varepsilon^*(2\pi\mathbf{H})} + \\ + \frac{N\bar{Z}^2}{r_0} \alpha_{\text{м}} - N(Z_B - Z_A)^2 c_B(1 - c_B) \sqrt{\frac{\xi}{\pi}} \quad (18.27)$$

есть независящая от конфигурации ионов часть гамильтониана (18.1),

$$V(\mathbf{k}) = V_{\text{bs}}(\mathbf{k}) + V_{\text{es}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{H}} \left\{ -\frac{v}{4\pi} (2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k})^2 |W_B^0(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}) - \right. \\ \left. - W_A^0(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k})|^2 \frac{\varepsilon(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}) - 1}{\varepsilon^*(2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k})} + \frac{4\pi(Z_B - Z_A)^2}{v} \frac{\exp\left\{-\frac{|2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}|^2}{4\xi}\right\}}{|2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k}|^2} \right\}. \quad (18.28)$$

Из формулы (18.26) следует, что выражение (18.28) дает искомую фурье-компоненту энергии смещения.

При анализе структуры упорядоченных фаз мы иногда сталкиваемся с проблемой, на которую уже было обращено внимание в ряде работ [118—120, 109]. А именно, указывалось, что в структурах «неметаллического» типа необходимо, по-видимому, учитывать вклад непарных, ковалентных сил (непарные межатомные взаимодействия возникают в высших порядках теории возмущений по псевдопотенциалу). Так, например, в [109] было показано, что реально наблюдаемая сверхструктура в соединении NaI (типа B_{32}) оказывается более устойчивой, чем сверхструктура B2 (типа CsCl), только в том случае, если учтены эффекты многочастичного взаимодействия.

Следует заметить, что метод статических концентрационных волн, изложенный в предыдущих параграфах, позволяет учесть непарные межатомные взаимодействия без сколько-нибудь серьезного усложнения статистической теории. Некоторое отличие от случая парного взаимодействия будет иметь место в выражении для внутренней энергии: вместо квадратичных членов по параметрам дальнего порядка вида $V(\mathbf{k}_s) \eta_s^2$ (см. выражение (10.39)) возникнут члены, обладающие более сложной зависимостью от параметров дальнего порядка. При этом уравнения самосогласованного поля сохраняют свою прежнюю структуру и могут быть решены методом, изложенным в § 10.

§ 19. Учет корреляции в сплавах при произвольном радиусе межатомного взаимодействия

В предыдущих параграфах мы рассмотрели теорию упорядочения, справедливую в приближении самосогласованного поля. Там же было показано, что приближение самосогласованного поля не учитывает корреляцию во взаимном расположении атомов. В настоящее время имеется несколько методов учета корреляции в сплавах [58—60]. Самым последовательным из них, по-видимому, является метод Кирквуда [60], представляющий собой регулярную процедуру отыскания корреляционных поправок к свободной энергии методами термодинамической теории возмущений¹⁾. Однако возможности метода Кирквуда и других методов учета корреляции в сплавах достаточно ограничены. Самое существенное ограничение касается учета межатомных взаимодействий в нескольких координационных сферах. Ситуация здесь представляется еще более сложной, чем в приближении самосогласованного поля. Указанная трудность была преодолена в работе [121].

Ниже мы изложим результаты работы [121], представляющей собой обобщение метода Кирквуда на случай взаимодействия в произвольном числе координационных сфер. Использование в ней метода статических концентрационных волн позволило, как и в приближении самосогласованного поля, обойти трудности, связанные с учетом взаимодействия далеких соседей. При этом оказалось возможным развить общий подход, пригодный для описания различных сверхструктур в произвольных решетках Изинга. Результаты этой теории в равной мере относятся как к растворам замещения, так и к растворам внедрения.

Статистическая сумма бинарного твердого раствора, в котором межатомное взаимодействие носит парный характер, имеет вид

$$Z = \sum_{c(\mathbf{r}_1)=0}^1 \sum_{c(\mathbf{r}_2)=0}^1 \dots \sum_{c(\mathbf{r}_N)=0}^1 \exp \left[-\frac{1}{2kT} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}') \right], \quad (19.1)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор узлов решетки Изинга; $c(\mathbf{r}) = 1$, если в узле \mathbf{r} находится атом данного сорта, и $c(\mathbf{r}) = 0$ в противоположном случае; $\bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — потенциал парного взаимодействия атомов внедрения (в растворах внедрения) и энергия смещения (в растворах замещения). Суммы в (19.1) вычисляются в предположении, что полное число атомов каждого сорта постоянно. Введем, как в § 10, вероятности заполнения узлов решетки Изинга атомами данного сорта $n(\mathbf{r}) = \langle c(\mathbf{r}) \rangle$. Вероятности $n(\mathbf{r})$ играют роль концентрации атомов в подрешетках, на которые разбивается твердый раствор при упорядочении (см. (9.1)). Преобразуем выражение

¹⁾ Подробное изложение классических методов учета корреляции [56—60] можно найти, например, в книге [61].

(19.1) к виду

$$Z = Z_0 \exp \left[-\frac{1}{2\kappa T} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \right] \times \\ \times \left\langle \exp \left[-\frac{1}{2\kappa T} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}') \right] \right\rangle_0, \quad (19.2)$$

где Z_0 — число слагаемых в сумме (19.1), отвечающее распределению атомов по подрешеткам, описываемому функцией $n(\mathbf{r})$ (число различных атомных конфигураций, обеспечивающих данное распределение атомов по подрешеткам), $\Delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})$,

$$\left\langle \exp \left[-\frac{1}{2\kappa T} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}') \right] \right\rangle_0 = \\ = Z_0^{-1} \sum_{c(\mathbf{r}_1)=0}^1 \sum_{c(\mathbf{r}_2)=0}^1 \dots \sum_{c(\mathbf{r}_N)=0}^1 \exp \left[-\frac{1}{2\kappa T} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}') \right], \quad (19.3)$$

$\langle \dots \rangle_0$ — среднее по не взаимодействующему ансамблю частиц. Так как

$$F = -\kappa T \ln Z,$$

то статистической сумме (19.2) отвечает свободная энергия

$$F = F_1 - \kappa T \ln \left\langle \exp \left[-\frac{1}{2\kappa T} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}') \right] \right\rangle_0, \quad (19.4)$$

где

$$F_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + \\ + \kappa T \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\} \quad (19.5)$$

есть свободная энергия в приближении самосогласованного поля (сравните с выражением (10.5)),

$$\ln Z_0 = N - \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln [1 - n(\mathbf{r})]\}. \quad (19.6)$$

Второе слагаемое в (19.4) описывает вклад эффектов корреляции в свободную энергию сплава:

$$\Delta F = F - F_1 = -\kappa T \ln \left\langle \exp \left[-\frac{1}{2\kappa T} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}') \right] \right\rangle_0. \quad (19.7)$$

Выражение (19.7) можно разложить в ряд термодинамической теории возмущений:

$$\Delta F = -\kappa T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1/\kappa T)^n M_n(X)}{n!}, \quad (19.8)$$

где

$$X = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta c(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}');$$

$M_n(X)$ — семиинвариант n -го порядка [122]. Например, пять первых семиинвариантов имеют вид

$$\begin{aligned} M_1(X) &= \langle X \rangle_0; \\ M_2(X) &= \langle X^2 \rangle_0 - \langle X \rangle_0^2; \\ M_3(X) &= \langle X^3 \rangle_0 - 3\langle X^2 \rangle_0 \langle X \rangle_0 + 2\langle X \rangle_0^3; \\ M_4(X) &= \langle (X - \langle X \rangle_0)^4 \rangle_0 - 3\langle (X - \langle X \rangle_0)^2 \rangle_0^2; \\ M_5(X) &= \langle (X - \langle X \rangle_0)^5 \rangle_0 - 10\langle (X - \langle X \rangle_0)^3 \rangle_0 \langle (X - \langle X \rangle_0)^2 \rangle_0. \end{aligned} \quad (19.9)$$

Следует иметь в виду, что семиинварианты $M_n(X)$ обладают следующим свойством: если X_1 и X_2 — статистически независимые случайные величины, то

$$M_n(X_1 + X_2) = M_n(X_1) + M_n(X_2). \quad (19.10)$$

Уравнение (19.10) обобщается на случай произвольного числа статистически независимых переменных.

Таким образом, задача заключается в вычислении величин $M_n(X)$, что сводится к определению средних значений различных степеней X .

Прежде чем приступить к вычислению $M_n(X)$, необходимо ввести классификацию средних величин типа $\langle \Delta c_1 \Delta c_2 \dots \Delta c_q \rangle_0$ по порядку их величины относительно $1/N_1$ (N_1 — число атомов данного сорта; $1, 2, \dots, q$ — индексы, заменяющие, для краткости, координаты $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_q$)¹⁾. Это удобно сделать, выразив средние $\langle \Delta c_1 \Delta c_2 \dots \Delta c_q \rangle_0$ через семиинварианты от q переменных $m_q(1, 2, \dots, q)$. Выражения для нескольких первых средних имеют вид

$$\begin{aligned} \langle \Delta c_1 \rangle &= m_1(1) = 0 \quad (\text{по определению } \langle \Delta c_i \rangle = 0); \\ \langle \Delta c_1 \Delta c_2 \rangle &= m_1(1) m_1(2) + m_2(1, 2) = m_2(1, 2); \\ \langle \Delta c_1 \Delta c_2 \Delta c_3 \rangle &= m_1(1) m_1(2) m_1(3) + m_1(1) m_2(2, 3) + \\ &+ m_1(2) m_2(1, 3) + m_1(3) m_2(1, 2) + m_3(1, 2, 3) = m_3(1, 2, 3); \\ \langle \Delta c_1 \Delta c_2 \Delta c_3 \Delta c_4 \rangle &= m_2(1, 2) m_2(3, 4) + m_2(1, 3) m_2(2, 4) + \\ &+ m_2(1, 4) m_2(2, 3) + m_4(1, 2, 3, 4). \end{aligned} \quad (19.11)$$

¹⁾ При усреднении по не взаимодействующему ансамблю величины Δc_i , относящиеся к различным подрешеткам, являются статистически независимыми. Поэтому при анализе упорядоченного состояния индексы $1, 2, \dots, q$ будут использоваться для нумерации узлов, принадлежащих к одной и той же подрешетке.

Использование семиинвариантов m_q удобно, так как они позволяют произвести классификацию средних по зависимости их от числа атомов N_1 . Семиинварианты $m_q(1, 2, \dots, q)$ обладают следующим свойством: если все q подиндексов различны, то условие сохранения числа атомов приводит к тому, что $m_q(1, 2, \dots, q) \sim (1/N_1^{q-1})$. Последнее утверждение фактически доказано в [123]. Если же некоторые из индексов в средних $\langle \Delta c_1 \dots \Delta c_q \rangle_0$ совпадают, получим $m_q \sim (1/N_1^{q'-1})$, где q' — число различных индексов в $m_q(1, 2, \dots, q)$.

Используя соотношения (19.11), можно показать, что

$$\langle X \rangle_0 = M_1 = \frac{1}{2} \sum_{(1, 2)} V_{1,2} \langle \Delta c_1 \Delta c_2 \rangle_0 \sim 1$$

(среднее $\langle \Delta c_1 \Delta c_2 \rangle_0$ дает порядок $\langle \Delta c_1 \Delta c_2 \rangle_0 = m_2(1, 2) \sim 1/N_1$, двойное суммирование по узлам решетки — порядок N_1^2 , множитель $V_{1,2}$ — порядок $1/N_1$). Поскольку нас интересуют только величины порядка N_1 , вкладом M_1 можно пренебречь. Последнее обстоятельство означает, что все члены типа $\langle X \rangle_0^n$ в семиинвариантах $M_n(X)$ можно опустить. Так, например, выражение для $M_2(X) = \langle X^2 \rangle_0 - \langle X \rangle_0^2$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} M_2(X) = \langle X^2 \rangle_0 &= \left\langle \left(\frac{1}{2} \sum_{(1, 2)} V_{1,2} \Delta c_1 \Delta c_2 \right)^2 \right\rangle_0 = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{(1, 2)} V_{1,2}^2 \langle \Delta c_1^2 \Delta c_2^2 \rangle_0 + \sum'_{(1, 2, 3)} V_{1,2} V_{2,3} \langle \Delta c_1 \Delta c_2^2 \Delta c_3 \rangle_0 + \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum'_{(1, 2, 3, 4)} V_{1,2} V_{3,4} \langle \Delta c_1 \Delta c_2 \Delta c_3 \Delta c_4 \rangle_0, \end{aligned} \quad (19.12)$$

где суммирование производится по всем индексам; штрих над знаком суммы означает, что все индексы суммирования различны.

Для вычисления семиинвариантов удобно представить члены разложения при помощи диаграмм, состоящих из набора линий, связанных между собой различными способами. Линии соответствуют потенциалам V_{ij} ; каждой вершине i , в которой сходятся m линий, сопоставляется множитель Δc_i^m . Далее предполагается усреднение по не взаимодействующему ансамблю частиц и суммирование по всем индексам, при условии различия индексов суммирования. Коэффициенты при различных членах могут быть связаны со свойствами симметрии диаграмм: они равны $n!/g$, где n — порядок диаграммы (число линий в диаграмме), g — число преобразований симметрии, переводящих диаграмму саму в себя.

Как обычно, всюду в дальнейшем будем называть несвязной ту диаграмму, в которой не все узлы соединены линиями, и приводимой, если она, будучи разрезана в одной из вершин, распадается на связанные части. В противном случае диаграмма является неприводимой. Мы вынуждены учитывать вклады несвязных

диаграмм, так как всюду в дальнейшем используется усреднение при заданном числе частиц. Хотя использование большого канонического ансамбля упрощает диаграммную технику, так как позволяет не учитывать вклады несвязных диаграмм, однако полученные при этом результаты будут зависеть еще от одного параметра — химического потенциала μ . Химический же потенциал определяется из трансцендентного уравнения, вытекающего из условия сохранения числа частиц. Лишнее трансцендентное уравнение представляет собой серьезную вычислительную трудность, которую можно обойти, используя метод канонического ансамбля.

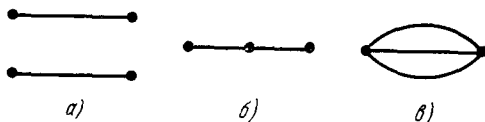


Рис. 36. Диаграммы второго порядка: а) несвязная, б) связная приводимая, в) связная неприводимая.

Графическое изображение членов в (19.12) приведено на рис. 36. Диаграммы *a*, *б* и *в* являются соответственно несвязной, приводимой и неприводимой. Используя определения (19.11), легко убедиться, что диаграммам *a* и *б* отвечают слагаемые в $M_2(X)$, имеющие порядок 1, поэтому их вкладом можно пренебречь. Таким образом, M_2 определяется диаграммой *в* и равно

$$M_2 = \frac{1}{2} \sum_{(1, 2)} V_{1,2}^2 \langle \Delta c_1^2 \rangle_0 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0, \quad (19.13)$$

где, согласно определениям (19.11), учтено, что $\langle \Delta c_1^2 \Delta c_2^2 \rangle_0 = \langle \Delta c_1^2 \rangle_0 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0 + O(1/N)$, так как $1 \neq 2$.

Семиинвариант $M_3(X)$ также можно представить в виде суммы диаграмм третьего порядка. Оценивая при помощи определений (19.11) различные слагаемые в M_3 , опускаем все величины, имеющие порядок ниже, чем N_1 . Оставшиеся члены изобразим в виде:

$$M_3 = \frac{i}{2} \left[\text{diagram 1} \right] + \left[\text{diagram 2} \right] + \frac{\beta}{4} \left[\text{diagram 3} \right] - \frac{\beta}{4} \left[\text{diagram 4} \right] \left[\text{diagram 5} \right] \quad (19.14)$$

Последние два слагаемых в (19.14) взаимно сокращаются с точностью до величин порядка единицы. Это легко показать, выписывая их в явном виде и заменяя в предпоследнем слагаемом $\langle \Delta c_1^2 \Delta c_2^2 \Delta c_3 \Delta c_4 \rangle_0$ на $\langle \Delta c_1^2 \Delta c_2^2 \rangle_0 \langle \Delta c_3 \Delta c_4 \rangle_0$ (совершаемая при этом ошибка порядка 1, в чем можно убедиться при помощи определений (19.11)) и пренебрегая ограничением при суммировании

(ошибка ~ 1). В результате имеем:

$$M_3 = \frac{1}{2} \sum_{(1,2)} V_{1,2}^3 \langle \Delta c_1^3 \rangle_0 \langle \Delta c_2^3 \rangle_0 + \\ + \sum_{(1,2,3)} V_{1,2} V_{2,3} V_{3,1} \langle \Delta c_1^2 \rangle_0 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0 \langle \Delta c_3^2 \rangle_0. \quad (19.15)$$

На примере рассмотрения M_1, M_2, M_3 можно сделать несколько общих выводов: *

а) все слагаемые, отвечающие приводимым диаграммам со свободными концами, не дают вклада в свободную энергию;

б) в семиинварианте M_n каждому члену порядка N_1 , отвечающему несвязной диаграмме, может быть сопоставлен другой член,



Рис. 37. Диаграммы четвертого порядка, дающие вклад в $M_4(X)$.

взаимно сокращающийся с первым, с точностью до величин порядка единицы.

В самом деле, несвязную диаграмму можно представить в виде статистически независимых множителей (при этом совершается ошибка порядка единицы). Однако согласно (19.10) структура M_n такова, что статистически независимые величины нельзя представить в виде произведения. Это и доказывает общий вывод (б) ¹⁾.

Отметим, что учет несвязных членов порядка, большего N_1 , все же необходим, поскольку соответствующие члены могут содержать слагаемые порядка N_1 . Такая ситуация возникает при вычислении $M_4(X)$. Все диаграммы четвертого порядка, вносящие вклад в свободную энергию, приведены на рис. 37. Основываясь на ранее изложенном, после несложных вычислений получим:

$$M_4 = \frac{1}{2} \sum_{(1,2)} V_{1,2}^4 (\langle \Delta c_1^4 \rangle_0 - 3 \langle \Delta c_1^2 \rangle_0^2) (\langle \Delta c_2^4 \rangle_0 - 3 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0^2) + \\ + 3 \sum_{(1,2,3,4)} V_{1,2} V_{2,3} V_{3,4} V_{4,1} \langle \Delta c_1^2 \rangle_0 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0 \langle \Delta c_3^2 \rangle_0 \langle \Delta c_4^2 \rangle_0 - \\ - 6 \sum_{(1,2,3)} V_{1,2}^2 V_{2,3}^2 \langle \Delta c_1^2 \rangle_0 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0^2 \langle \Delta c_3^2 \rangle_0 + \\ + 6 \sum_{(1,2,3)} V_{1,2} V_{2,3}^2 V_{3,1} \langle \Delta c_1^2 \rangle_0 \langle \Delta c_2^2 \rangle_0 \langle \Delta c_3^2 \rangle_0. \quad (19.16)$$

¹⁾ Строго говоря, при доказательстве утверждений (а) и (б) нужно было принять во внимание ограничение при суммировании. Однако, как легко убедиться, такой учет приводит лишь к ошибке порядка единицы.

Величины $\langle [\Delta c(\mathbf{r})]^n \rangle_0$ вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle [\Delta c(\mathbf{r})]^2 \rangle_0 &= \langle [c(\mathbf{r})]^2 - 2c(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + [n(\mathbf{r})]^2 \rangle_0 = \langle [c(\mathbf{r})]^2 \rangle_0 - \\ &- 2 \langle c(\mathbf{r}) \rangle_0 n(\mathbf{r}) + [n(\mathbf{r})]^2 = \langle c(\mathbf{r}) \rangle_0 - 2 \langle c(\mathbf{r}) \rangle_0 n(\mathbf{r}) + \\ &+ [n(\mathbf{r})]^2 = n(\mathbf{r}) - [n(\mathbf{r})]^2 = n(\mathbf{r}) [1 - n(\mathbf{r})]; \\ \langle [\Delta c(\mathbf{r})]^3 \rangle_0 &= \langle [c(\mathbf{r})]^3 - 3[c(\mathbf{r})]^2 n(\mathbf{r}) + 3c(\mathbf{r}) [n(\mathbf{r})]^2 - [n(\mathbf{r})]^3 \rangle_0 = \\ &= n(\mathbf{r}) - 3[n(\mathbf{r})]^2 + 3[n(\mathbf{r})]^3 - [n(\mathbf{r})]^3 = n(\mathbf{r}) [1 - n(\mathbf{r})] [1 - 2n(\mathbf{r})]; \\ \langle [\Delta c(\mathbf{r})]^4 \rangle_0 &= \langle [c(\mathbf{r})]^4 - 4[c(\mathbf{r})]^3 n(\mathbf{r}) + 6[c(\mathbf{r})]^2 [n(\mathbf{r})]^2 - \\ &- 4c(\mathbf{r}) [n(\mathbf{r})]^3 + [n(\mathbf{r})]^4 \rangle_0 = \\ &= n(\mathbf{r}) [1 - n(\mathbf{r})] \{1 - 3n(\mathbf{r}) + 3[n(\mathbf{r})]^2\}. \quad (19.17) \end{aligned}$$

Используя (19.13), (19.15) и (19.16), запишем значение свободной энергии, вычисленное с точностью до членов четвертого порядка, в виде

$$\begin{aligned} F &= F_1 - \frac{1}{4\kappa T} \sum_{(1,2)} V_{1,2}^2 f_1(1) f_1(2) + \\ &+ \frac{1}{12(\kappa T)^2} \left\{ \sum_{(1,2)} V_{1,2}^3 f_1(1) f_1(2) f_2(1) f_2(2) + \right. \\ &+ 2 \sum_{(1,2,3)} V_{1,2} V_{2,3} V_{3,1} f_1(1) f_1(2) f_1(3) \left. \right\} - \\ &- \frac{1}{48(\kappa T)^3} \left\{ \sum_{(1,2)} V_{1,2}^4 f_1(1) f_1(2) f_3(1) f_3(2) + \right. \\ &+ 6 \sum_{(1,2,3,4)} V_{1,2} V_{2,3} V_{3,4} V_{4,1} f_1(1) f_1(2) f_1(3) f_1(4) - \\ &- 12 \sum_{(1,2,3)} V_{1,2}^2 V_{2,3}^2 f_1(1) f_1^2(2) f_1(3) + \\ &+ 12 \sum_{(1,2,3)} V_{1,2} V_{2,3}^2 V_{3,1} f_1(1) f_1(2) f_1(3) f_2(2) f_2(3) \left. \right\}, \quad (19.18) \end{aligned}$$

где

$$f_1(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) [1 - n(\mathbf{r})], f_2(\mathbf{r}) = 1 - 2n(\mathbf{r}), f_3(\mathbf{r}) = 1 - 6n(\mathbf{r}) + 6[n(\mathbf{r})]^2.$$

Выражение для свободной энергии (19.18) позволяет найти различные термодинамические величины.

Средние числа заполнения $n(\mathbf{r})$, фигурирующие в неупорядоченном состоянии, постоянны и равны c . В упорядоченном состоянии они зависят от g . Эту зависимость можно представить себе традиционным образом, введя в рассмотрение подрешетки таким образом, чтобы в пределах каждой подрешетки $n(\mathbf{r})$ принимала свое постоянное значение. Формула (19.18) справедлива для любой решетки Изинга и для любой сверхструктуры, характеризуемой набором величин $n(\mathbf{r})$. Однако она имеет весьма громоздкий вид. Существенное упрощение может быть достигнуто с помощью того же приема, который был использован при анализе упорядочения в

приближении самосогласованного поля. Речь идет о представлении функции распределения $n(\mathbf{r})$ в виде суперпозиции плоских волн (10.9).

В качестве примера использования метода статических концентрационных волн рассмотрим упорядочение в сплаве, имеющем в неупорядоченном состоянии одну из решеток Бравэ. Для этого случая $\tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \tilde{V}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, где радиус-вектор \mathbf{R} пробегает узлы решетки Бравэ. Рассмотрим класс слоистых упорядоченных структур, в которых чередуются атомные плоскости, заполненные атомами сорта A и сорта B (в растворах замещения) и атомами внедрения и их вакансиями (в растворах внедрения). Вероятность обнаружить атом, например, сорта A в узле \mathbf{R} в этом случае может быть записана в виде

$$n(\mathbf{R}) = c + \frac{\eta}{2} e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{R}}, \quad (19.19)$$

где \mathbf{k}_0 — сверхструктурный вектор, перпендикулярный к плоскости слоя. В рассматриваемом случае $2\mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{H}$, где \mathbf{H} — вектор обратной решетки.

Сверхструктуры, описываемые формулой (19.19), весьма распространены. Наиболее известны среди них сверхструктуры с симметрией типа CuAuI и типа CuPt в гранецентрированных сплавах, типа CsCl в объемноцентрированных сплавах. Интересно отметить, что, несмотря на различную симметрию решеток Изинга, в которых размещаются атомы сплава, а также на различную симметрию перечисленных сверхструктур, формула (19.19) применима к описанию каждой из них.

Подставляя (19.19) в (19.18) и воспользовавшись условием $2\mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{H}$ (в этом случае $V(2\mathbf{k}_0) = V(2\pi\mathbf{H}) = V(0)$), получим зависимость свободной энергии F от состава c и параметра дальнего порядка η . Равновесное значение параметра дальнего порядка следует из условия минимума свободной энергии $\partial F/\partial\eta = 0$. При стехиометрическом составе $c = c_{st} = 1/2$ имеем выражение для температурной зависимости параметра дальнего порядка, в котором корреляция учтена с точностью до членов порядка $1/(\kappa T)^4$:

$$\begin{aligned} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} = & -\frac{V(\mathbf{k}_0)}{2\kappa T} \eta - \frac{V_2(0)}{8(\kappa T)^2} \eta(1-\eta^2) - \\ & - \frac{V_3(\mathbf{k}_0)}{48(\kappa T)^3} \eta(1-\eta^2)(1-3\eta^2) + \frac{N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^3}{32(\kappa T)^3} \eta(1-\eta^2)^2 - \\ & - \frac{V_4(0)}{192(\kappa T)^4} \eta(1-\eta^2)(1-3\eta^2)(2-3\eta^2) - \frac{N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^4}{128(\kappa T)^4} \eta(1-\eta^2)^3 + \\ & + \frac{[V_2(0)]^2}{64(\kappa T)^4} \eta(1-\eta^2)^3 + \frac{N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^2 V_2(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)}{64(\kappa T)^4} \eta(1-\eta^2)^2(1-4\eta^2), \end{aligned} \quad (19.20)$$

где

$$V_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} |V(\mathbf{R})|^n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}).$$

В приближении взаимодействия ближайших соседей уравнение (19.20) дает предельный переход в известные уравнения теории Кирквуда, полученные для сверхструктур в ОЦК, ГЦК и простой кубической решетках (см., например, [61]). В этом можно убедиться, полагая равными нулю энергии смещения во всех координационных сферах, кроме первой, и вычисляя различные фурье-компоненты, фигурирующие в (19.20).

Для упорядочения по типу AB в простой кубической решетке

$$\mathbf{k}_0 = \pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*),$$

где \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* — основные трансляции обратной решетки в направлениях [100], [010] и [001]. Используя значение вектора \mathbf{k}_0 , получим:

$$V_n(0) = 6w_1^n, \quad V_n(\mathbf{k}_0) = -6w_1^n,$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^3 = 0, \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^4 = 90w_1^4, \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^2 V_2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 0.$$

В решетке типа CsCl, где $\mathbf{k}_0 = 2\pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$,

$$V_n(0) = 8w_1^n, \quad V_n(\mathbf{k}_0) = -8w_1^n,$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^3 = 0, \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^4 = 216w_1^4,$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [V(\mathbf{k})]^2 V_2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 0.$$

Можно проиллюстрировать применения развитого метода для процессов упорядочения, в результате которых возникают сверхструктуры, характеризующиеся несколькими параметрами дальнего порядка. Примером такого рода может служить сверхструктура типа Fe_3Al (Fe_3Si , Fe_3Co) в объемноцентрированном кубическом растворе. В последнем случае имеем распределение

$$n(\mathbf{r}) = c + \frac{\eta_1}{4} e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}} + \frac{\eta_3}{4i} (e^{i\mathbf{k}_3\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}_3\mathbf{r}}), \quad (19.21)$$

где $\mathbf{k}_1 = 2\pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$, $\mathbf{k}_3 = \pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$ (сравните с (13.41)).

Подставляя суперпозицию статических концентрационных волн (19.21) в общее выражение для свободной энергии (19.18),

получим:

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} = & \frac{c^2 V(0)}{2} + \frac{V(\mathbf{k}_1)}{32} \eta_1^2 + \frac{V(\mathbf{k}_3)}{16} \eta_3^2 - \\ & - \frac{1}{4\kappa T} \left\{ V_2(0) \left[c(1-c) - \frac{\eta_1^2}{16} - \frac{\eta_3^2}{8} \right] + \right. \\ & + V_2(\mathbf{k}_1) \left[-\frac{\eta_1}{4}(1-2c) - \frac{\eta_3^2}{8} \right] + V_2(\mathbf{k}_3) \frac{\eta_3^2}{8} \left(1-2c + \frac{\eta_1}{2} \right)^2 \left. \right\} + \\ & + \frac{\kappa T}{4} \left[2 \left(c + \frac{\eta_1}{4} \right) \ln \left(c + \frac{\eta_1}{4} \right) + 2 \left(1-c - \frac{\eta_1}{4} \right) \ln \left(1-c - \frac{\eta_1}{4} \right) + \right. \\ & + \left(c - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(c - \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) + \left(1-c + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \times \\ & \times \ln \left(1-c + \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) + \left(c - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(c - \frac{\eta_1}{4} + \frac{\eta_3}{2} \right) + \\ & \left. + \left(1-c + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \ln \left(1-c + \frac{\eta_1}{4} - \frac{\eta_3}{2} \right) \right]. \quad (19.22) \end{aligned}$$

В выражении (19.22) учтена первая корреляционная поправка к свободной энергии твердого раствора, упорядоченного по типу Fe_3Al . Константы $V_2(0)$, $V_2(\mathbf{k}_1)$, $V_2(\mathbf{k}_3)$ включают в себя потенциалы взаимодействия между сколь угодно далекими соседями. Если ограничиться взаимодействием в трех координационных сферах, то, как показывают расчеты [125],

$$\begin{aligned} V_2(0) &= 8w_1^2 + 6w_2^2 + 12w_3^2, & V_2(\mathbf{k}_1) &= -8w_1^2 + 6w_2^2 + 12w_3^2, \\ V_2(\mathbf{k}_3) &= -6w_2^2 + 12w_3^2, \end{aligned}$$

где w_1 , w_2 , w_3 — энергия смещения в первой, второй и третьей координационных сферах. Фурье-компоненты энергий смещения $V(0)$, $V(\mathbf{k}_1)$, $V(\mathbf{k}_3)$, входящие в соотношение (19.22), выражаются через энергии смещения в трех координационных сферах с помощью формул (13.44), (13.46).

УПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ И МОРФОЛОГИЯ
ГЕТЕРОФАЗНЫХ РАСТВОРОВ

§ 20. Субструктура гетерофазных сплавов

Как известно, большинство сплавов, используемых в современной технике, находятся в гетерофазном состоянии. В этом состоянии они обладают особыми физическими свойствами: высокой механической прочностью и жаропрочностью, высокой коэрцитивной силой, аномально низкой электропроводностью, большим критическим полем в жестких сверхпроводниках и т. д. Тщательные структурные и физические исследования показали, что перечисленные свойства сплавов оказываются резко зависящими от морфологии, пространственных масштабов гетерофазной структуры (субструктуры) и характера сопряжения фаз. Термическая и термомеханическая обработка практически всех сплавов предусматривает использование фазовых превращений для создания нужной субструктуры. Последняя достигается в результате правильной комбинации основных операций термообработки — режимов закалки, отпуска и пластической деформации.

Рентгеновские и особенно электронномикроскопические исследования показали, что существует большое разнообразие гетерофазных структур, отличающихся друг от друга формами и ориентировками включений относительно кристаллографических осей матрицы, а также их взаимным расположением. Эти три фактора определяют понятие морфологии гетерофазного кристалла.

В настоящее время обнаружены самые различные формы выделений: сферические, полиэдрические, пластинчатые, игольчатые и т. д. В некоторых случаях отмечалось изменение формы выделений в ходе самого процесса распада [126]. Однако наиболее интересная особенность субструктуры гетерофазного состояния все же связана не с формой выделений, а с их взаимным расположением. Так, например, во многих исследованиях отмечалось существование периодических или модулированных распределений включений. Такие распределения отмечались в распадающихся сплавах Ni — Au [127], Au — Pt [128, 129], Cu — Ti [130, 131], Al — Zn [132,] Al — Ni [133], Cu — Ni — Fe [134—136], Cu — Ni — Co [135, 137], сплавах типа альнико и тикональ [138, 139] и т. д. Во всех этих случаях из кубических однородных твердых растворов выделяется также кубическая фаза, имеющая состав, отличный от со-

става матрицы. Другой тип периодических распределений включений наблюдался при распаде, когда в кубической матрице образовывались частицы фазы, обладающей более низкой симметрией. Это сплавы Cu — Be (кубическая фаза — тетрагональная фаза) [140], Ta — O [141] и Nb — O [142] (кубическая фаза — ромбическая фаза) и т. д. Кроме того, периодические распределения возникают при превращении кубической фазы в фазу с более низкой симметрией: в сплаве CuAu [143, 144], CoPt [145], FePt [146], Ni₃V [147], Ni₂V [148] и других.

Совершенство в периодическом распределении включений иногда оказывается столь высоким, что при рассеянии рентгеновских лучей возникает дифракционная картина с лауэвскими отражениями. Эта дифракционная картина имеет ту же природу, что и обычная дифракционная картина, полученная от совершенного кристалла. Различие здесь заключается в том, что при рассеянии на совершенном кристалле основным рассеивающим элементом является атом, при рассеянии же на периодическом распределении включений таким элементом является отдельное включение. Лауэвские отражения, связанные с рассеянием на периодическом распределении включений, обычно называют сателлитами, так как в обратном пространстве они расположены вблизи лауэвских отражений однородного твердого раствора на расстоянии, обратном периоду распределения включений.

Перечисленные особенности в морфологии кристалла не могут найти убедительного объяснения в рамках обычных представлений о термодинамике фазовых превращений. В самом деле, форма кристалла новой фазы обычно связывается с его поверхностным натяжением. Такая точка зрения приводит к выводу, что выделение новой фазы должно всегда иметь форму правильного многогранника [149]. При этом остаются непонятными наиболее интересные и наиболее распространенные случаи, когда выделения имеют форму пластин или игл (такие формы не могут быть объяснены чисто кинетическими причинами, так как пластинчатые и игольчатые включения существуют в течение времен, достаточных для достижения равновесных форм). Еще более непонятным представляется существование правильных сеток, образуемых выделениями: если пользоваться классическими представлениями термодинамики фазовых превращений, то свободная энергия любой двухфазной системы зависит от суммарных объемов каждой из фаз и от площади границ включений и не зависит от их взаимного расположения. В такой ситуации распределение включений должно быть хаотическим.

Ключ к объяснению механизма формирования субструктуры гетерофазного кристалла лежит в понимании того факта, что особенности фазового превращения, развивающегося в твердой фазе, не могут найти объяснения, если не принимать во внимание упругие напряжения, возникающие при этих превращениях. Не удастся понять такие важные характеристики реальных сплавов, как ориентационные соотношения, форма и взаимное расположение

фазовых составляющих, а также те, во многих случаях важные, коррективы, которые вносят внутренние напряжения в диаграмму равновесия сплавов.

Влияние внутренних напряжений на форму отдельного включения было впервые исследовано Набарро [150, 151] для частной модели некогерентного включения. Результаты Набарро были затем обобщены Кренером [152]. Внутренние напряжения при когерентном сопряжении фаз рассматривались в работе Эшелби [153]. В [153] было получено замкнутое решение задачи об энергии внутренних напряжений когерентного эллипсоидального включения в изотропной матрице (модули упругости включения и матрицы полагались равными друг другу). Энергия внутренних напряжений когерентного двухмерного эллипсоидального включения в анизотропной среде рассматривалась в работе А. Л. Ройтбурда [154] (принималось, что включение имеет форму эллиптического цилиндра бесконечной длины).

Решение общей задачи об энергии внутренних напряжений в системе произвольно расположенных когерентных включений произвольной формы в упруго-анизотропной среде было предложено в работах [155, 156]. В качестве упрощающего предположения в [155, 156] было принято предположение о равенстве модулей упругости включений и матрицы. Подход, развитый в этих работах, позволил вплотную подойти к решению задачи о субструктуре гетерофазных сплавов и связать ее с кристаллогеометрией фазового превращения и с упругой анизотропией кристалла [157—160].

§ 21. Сопряжение фаз и внутренние напряжения

Практически любое фазовое превращение в твердом теле сопровождается перестройкой кристаллической решетки и соответствующим изменением формы и размеров ее элементарной ячейки. Поэтому сопряжение фаз с различными кристаллическими решетками должно предусматривать взаимную аккомодацию этих решеток. Аккомодация может происходить за счет упругих смещений атомов из своих положений равновесия, а также за счет неупругих смещений, связанных с разрывами сплошности материала, обусловленными дислокациями несоответствия и вакансиями, конденсирующимися на границах. Однако только упругие смещения атомов являются источником внутренних напряжений. Величина последних определяется двумя факторами — несопадением кристаллических решеток обеих фаз в плоскости сопряжения и способом сопряжения фаз, определяющим механизм компенсации этого несопадения.

Сопряжение фаз, при котором все кристаллические плоскости одной фазы непрерывными образом переходят в кристаллические плоскости другой фазы, называется когерентным. Схематическое изображение когерентного сопряжения решеток приведено на рис. 38, а. Из рисунка следует, что при когерентном сопряжении

не происходит нарушения сплошности материала и контур Бюргерса, пересекающий межфазную границу, всегда оказывается замкнутым.

Когерентное сопряжение приводит к максимальным упругим смещениям и, следовательно, к максимальным внутренним напряжениям. Последнее связано с тем обстоятельством, что несовпадение атомных сеток в плоскостях, по которым происходит сопряжение фаз, полностью компенсируется только упругими смещениями. В результате этого кристаллические решетки обеих фаз становятся одинаковыми в плоскости их сопряжения.

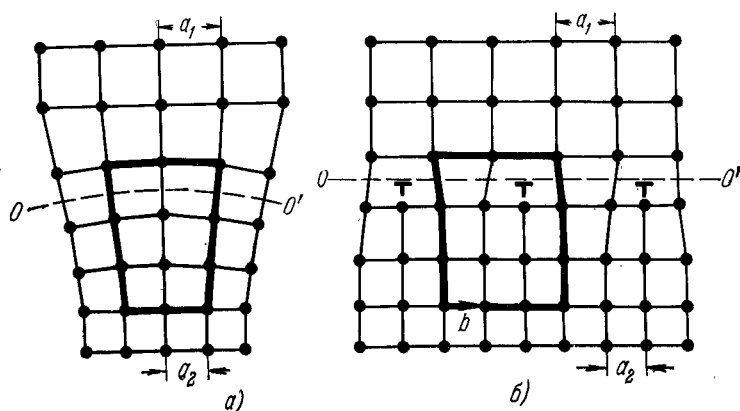


Рис. 38. Сопряжение фаз: а) когерентное, б) частично когерентное. Линия OO' показывает межфазную границу. В случае (а) контур Бюргерса, показанный жирными линиями, замкнут. В случае (б) контур Бюргерса разомкнут. Замыкающий вектор b есть вектор Бюргерса дислокации несоответствия.

Упругие смещения и, следовательно, внутренние напряжения могут быть уменьшены, если существует другой механизм компенсации несовпадения атомных сеток плоскостей сопряжения. Такой механизм связан с дислокациями несоответствия. Введение экстраплоскостей, приводящих к появлению дислокаций несоответствия, увеличивает размеры соответствующей плоскости сопряжения и частично компенсирует несовпадение кристаллических сеток двух сопрягающихся плоскостей, принадлежащих разным фазам (рис. 38, б). Поэтому упругие искажения должны компенсировать только часть тех смещений, которые должны были бы компенсироваться при когерентном сопряжении фаз. Сопряжение фаз, при котором уровень внутренних напряжений понижается за счет дислокаций несоответствия, называется частично когерентным.

Таким образом, при частично когерентном сопряжении фаз происходит уменьшение энергии внутренних напряжений и увеличение энергии, связанное с образованием дислокационной стенки.

Конкуренция двух этих факторов определяет необходимые энергетические условия для реализации когерентного и частично когерентного сопряжения фаз. Когерентное сопряжение имеет место при малых размерах включения на ранних стадиях фазового превращения. Увеличение размеров включения создает условия для образования частично когерентного сопряжения.

Кроме когерентного и частично когерентного сопряжения возможно еще существование полностью некогерентного сопряжения. При полностью некогерентном сопряжении границы «не держат» тангенциальные сдвиговые напряжения. Моделью некогерентного включения может служить частица новой фазы, вставленная в соответствующую полость в матрице, в которой отсутствует трение между поверхностью этой частицы и внутренней поверхностью полости. В этих условиях границы могут свободно проскальзывать относительно друг друга.

По-видимому, в большинстве наиболее интересных случаев мы встречаемся с когерентным или частично когерентным способом сопряжения фаз. Оба эти способа могут быть рассмотрены с единой точки зрения, так как присутствие дислокаций несоответствия при частично когерентном сопряжении сводится к простому увеличению коэффициентов поверхностного натяжения и к уменьшению эффективной разницы в размерах сопрягающихся плоскостей. В этом смысле ситуации когерентного и частично когерентного сопряжения отличаются только в количественном, но не качественном отношении. Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать только случаи когерентного сопряжения фаз.

Прежде чем перейти к количественному описанию внутренних напряжений при фазовых превращениях, обсудим некоторые качественные аспекты проблемы. Рассмотрим сферическое включение, когерентно связанное с матрицей. Из геометрических соображений следует, что сферическое включение граничит с матрицей по всем касательным к включению кристаллическим плоскостям. В общем случае величина несовпадения атомных сеток в сопрягающихся плоскостях включения и матрицы будет зависеть от миллеровских индексов этих плоскостей и кристаллогеометрии фазового превращения. Для определенности будем обозначать плоскости сопряжения (плоскости межфазных границ) в миллеровских индексах решетки матрицы.

Среди всех межфазных границ сферического включения существуют оптимальные границы, для которых величина несовпадения кристаллических плоскостей включения и матрицы минимальна. Сопряжение по этим границам связано с минимально возможными упругими смещениями атомов и, следовательно, с минимальными внутренними напряжениями. Принимая во внимание последнее обстоятельство, легко понять, что полная энергия внутренних напряжений, связанных с образованием включения в матрице, будет минимальна, если его форма изменится таким образом, чтобы при заданном объеме оптимальная плоскость сопряжения занима-

да бы максимально возможную площадь. Такая форма может быть получена в результате «раскатывания» включения вдоль оптимальной плоскости сопряжения. Поверхность пластины, полученной в результате этой операции, будет служить межфазной границей, а ее миллеровские индексы будут определять габитус.

Реально процесс «раскатывания» не может идти до конца. Он лимитируется конкурирующим механизмом — возрастанием поверхностной энергии межфазных границ. Конкуренция между энергией внутренних напряжений и поверхностной энергией определяет все наблюдаемое разнообразие форм включений. Если коэффициент поверхностного натяжения мал, а несовместность в оптимальной плоскости сопряжения все же достаточно велика, то включения будут иметь форму пластины¹⁾. В противоположном случае, когда кристаллические решетки фаз несущественно отличаются друг от друга, а поверхностная энергия велика, форма включения будет, в основном, определяться поверхностной энергией. Поэтому включение будет иметь одну из равноосных форм — сферическую, если коэффициент поверхностного натяжения изотропен, и поллиздрическую, если коэффициент поверхностного натяжения анизотропен. В промежуточных случаях, когда упругая и поверхностная энергия оказываются соизмеримыми, реализуются остальные наблюдаемые формы кристаллов. В рассматриваемом нами случае когерентного сопряжения фаз коэффициент поверхностного натяжения, как правило, мал и поэтому включения в большинстве случаев имеют пластинчатую форму. Габитус этих пластин определяется кристаллогеометрией фазового превращения.

Если плотность включений достаточно высока и они расположены на малых расстояниях друг от друга, соизмеримых с их собственными размерами, то форма каждого включения будет зависеть от его окружения. Последний эффект возникает за счет того, что упругая энергия взаимодействия включений зависит от их формы. Поэтому в условиях, когда упругая энергия взаимодействия становится соизмеримой с собственной упругой энергией, форма включений становится зависящей от их взаимного расположения.

Следует подчеркнуть, что уровень внутренних напряжений определяется не только кристаллогеометрическими соображениями. Внутренние напряжения зависят также от величины и анизотропии модулей упругости. Последнее обстоятельство несколько усложняет ту простую качественную интерпретацию проблемы габитуса когерентных включений, которая была приведена выше, но не изменяет основных выводов.

¹⁾ В зависимости от упругой анизотропии и кристаллогеометрии фазового превращения пластины могут иметь самые разнообразные формы в плоскости габитуса: диски, многоугольники, эллипсоиды, плоские иглы, имеющие форму «плавки», и т. д.

Среди случаев сопряжения фаз с различной кристаллической решеткой особое место занимает один случай, на котором мы остановимся более подробно. Пусть изменение формы включения по сравнению с формой соответствующего объема матрицы можно в отсутствие внутренних напряжений описать тензором однородной дисторсии

$$u_{i,j}^0 = \varepsilon^0 l_i m_j, \quad (21.1)$$

где \mathbf{l} и \mathbf{m} — некоторые единичные векторы, ε^0 — постоянная, i и j — тензорные индексы. Симметричная часть тензора дисторсии (21.1)

$$\varepsilon_{ij}^0 = \frac{\varepsilon^0}{2} (l_i m_j + l_j m_i) \quad (21.2)$$

описывает деформацию решетки при фазовом превращении, антисимметричная часть

$$\varphi_{ij} = \frac{\varepsilon^0}{2} (l_i m_j - l_j m_i) \quad (21.3)$$

— взаимный разворот кристаллических решеток включения и матрицы. Вектор поворота $\boldsymbol{\varphi}$ определяется векторным произведением

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon^0}{2} \delta_{ij} (l_j m_i - m_j l_i) = \varepsilon^0 [\mathbf{l}\mathbf{m}]_i, \quad (21.4)$$

где δ_{ij} — полностью антисимметричный единичный тензор. Величина угла поворота есть модуль вектора $\boldsymbol{\varphi}$, направление оси поворота есть направление вектора $\boldsymbol{\varphi}$.

Смещение $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ в точке \mathbf{r} , вызванное дисторсией (21.1), можно записать в форме

$$u_i(\mathbf{r}) = u_{i,j}^0 r_j = \varepsilon^0 l_i (\mathbf{m}\mathbf{r})$$

(по дважды повторяющимся индексам мы будем всегда подразумевать суммирование) или же

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \varepsilon^0 \mathbf{l}(\mathbf{m}\mathbf{r}). \quad (21.5)$$

Если вектор \mathbf{r} описывает точки плоскости, перпендикулярной к вектору \mathbf{m} , то скалярное произведение $(\mathbf{m}\mathbf{r})$ есть константа для всех значений \mathbf{r} , относящихся к этой плоскости $(\mathbf{m}\mathbf{r}) = d$ — уравнение плоскости, лежащей на расстоянии d от начала координат). А это, в свою очередь, значит, что смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ одинаковы для всех точек, лежащих в одной и той же плоскости, перпендикулярной к вектору \mathbf{m} . Следовательно, эта плоскость смещается при фазовом превращении как одно целое, не изменяя при этом ни свою форму, ни свои размеры. Поэтому сопряжение фаз по плоскости, нормальной к вектору \mathbf{m} , является идеальным и не требует дополнительных компенсирующих упругих смещений, приводящих к внутренним напряжениям. Плоскость сопряжения, обладающая такими

свойствами, называется инвариантной плоскостью, а деформация (21.2) называется деформацией с инвариантной плоскостью. Наиболее простым известным случаем деформации с инвариантной плоскостью является двойниковая деформация. Вектор m в последнем случае является вектором нормали к плоскости двойникования, вектор l — единичный вектор в направлении двойникового сдвига.

Если кристаллогеометрия фазового превращения может быть описана деформацией с инвариантной плоскостью, то рассуждения, повторяющие те, которые были приведены выше, приводят к выводу, что включение новой фазы будет иметь форму пластины, поверхность которой параллельна инвариантной плоскости. Однако, строго говоря, даже в этом случае не удастся полностью избавиться от внутренних напряжений. Последние возникают на торцах пластинчатого включения, так как торцы сопрягаются с матрицей по обычным плоскостям, атомная сетка которых не совпадает с атомной сеткой соответствующих плоскостей матрицы. Поэтому энергия внутренних напряжений будет пропорциональна суммарной длине торцов, т. е. периметру пластинчатого включения. Величина этой энергии совпадает с энергией дислокационной петли, расположенной по периметру пластины и имеющей вектор Бюргера, равный

$$b_i = Du_{i,j} m_j = D\varepsilon_0 l_i, \quad (21.6)$$

где D — толщина пластины.

Проблема установления связи между кристаллогеометрией фазового превращения, морфологией гетерогенного кристалла и энергией внутренних напряжений требует построения количественной теории внутренних напряжений. Для того чтобы выполнить эту задачу, необходимо, чтобы теория удовлетворяла ряду основных требований: она должна учитывать упругую анизотропию среды, приводить к замкнутому выражению для упругой энергии систем включений произвольной формы и произвольной конфигурации и, наконец, давать относительно простой рецепт для определения тех форм и конфигураций включений, которые обеспечивают минимум энергий внутренних напряжений.

Разумеется, такая программа вряд ли может быть выполнена в такой общей форме. Однако она становится осуществимой, если принять предположение о том, что постоянные упругости фаз, участвующих в фазовом превращении, близки друг к другу. Последнее предположение справедливо для довольно широкого класса фазовых превращений: упорядочение, распад твердого раствора на фазы, отличающиеся друг от друга и от матрицы только составом (изоструктурный распад), распад неупорядоченной фазы на упорядоченную фазу и неупорядоченную фазу, обедненную одним из компонентов, и т. д. Теория внутренних напряжений [155, 156], удовлетворяющая поставленным выше требованиям, излагается в следующих параграфах.

§ 22. Энергия внутренних напряжений упруго анизотропного кристалла, содержащего когерентные включения новой фазы [155, 156]

Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, фазовый переход, протекающий в состоянии, свободном от внутренних напряжений, приводит к изменению объема и формы превратившегося кристалла. Это изменение обусловлено перестройкой кристаллической решетки и может быть выражено через тензор однородной деформации ϵ_{ij}^0 . Деформацию ϵ_{ij}^0 удобно отсчитывать от состояния, в котором находится матрица в отсутствие внутренних напряжений. Таким образом, тензор ϵ_{ij}^0 описывает перестройку кристаллической решетки матрицы в кристаллическую решетку выделения, происходящую в отсутствие внутренних напряжений. В дальнейшем мы будем называть его тензором структурной деформации. Различия в объеме и форме области кристалла до и после превращения являются причиной появления внутренних напряжений.

Пусть в бесконечной среде — матрице — находится ν типов включений, каждое из которых характеризуется своей деформацией $\epsilon_{ij}^0 = \epsilon_{ij}^0(p)$ ($p = 1, 2, \dots, \nu$), т. е. своей кристаллической решеткой, отличной от решетки матрицы. Примем, что постоянные упругости всех фаз, образующих гетерогенное состояние, одинаковы. В этом случае упругая энергия единицы объема может быть записана в форме

$$f(\mathbf{r}) = - \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0 \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \lambda_{ijklm} \epsilon_{ij} \epsilon_{lm}, \quad (22.1)$$

где λ_{ijklm} — тензор модулей упругости, $\sigma_{ij}^0(p)$ — постоянный тензор, характеризующий свойства фазы p (его физический смысл будет установлен ниже); $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ — функция формы включений, равная единице, если радиус-вектор \mathbf{r} попадает в какое-либо включение сорта p , и равная нулю в противоположном случае; индексы i, j, l, m описывают декартовы координаты. Под дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Деформация ϵ_{ij} , так же как и деформация $\epsilon_{ij}^0(p)$, отсчитывается от состояния, отвечающего недеформированной (и ненапряженной) матрице. Выражение (22.1) представляет собой два первых исчезающих члена разложения плотности свободной энергии по деформации ϵ_{ij} . Коэффициенты этого разложения

$$\sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \text{ и } \lambda_{ijklm}$$

являются константами материала. Разложение (22.1) ограничено квадратичными членами по деформации, так как учет членов более высокого порядка вывед бы нас за рамки линейной теории упругости. Присутствие в выражении (22.1) члена, линейного по деформации, отражает тот факт, что рассматриваемая система про-

странственно неоднородна и поэтому ее ненапряженное состояние не является недеформированным¹⁾. Иными словами, при $\sigma_{ij}(\mathbf{r}) \equiv 0$, где $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ — тензор напряжения, $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \neq 0$. Деформация $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ в последнем случае оказывается равной одному из следующих значений: $\varepsilon_{ij}^0(1), \varepsilon_{ij}^0(2), \dots, \varepsilon_{ij}^0(p), \dots, \varepsilon_{ij}^0(v)$ в зависимости от того, во включение какого типа попадает вектор \mathbf{r} . Если система является пространственно однородной и ненапряженное состояние является одновременно недеформированным состоянием, то линейные члены по ε_{ij} в выражении для плотности упругой энергии отсутствуют.

Выражение для тензора напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ можно получить по обычным правилам, дифференцируя по ε_{ij} плотность упругой энергии (22.1):

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = - \sum_{p=1}^v \sigma_{ij}^0(p) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) + \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}. \quad (22.2)$$

Пусть радиус-вектор \mathbf{r} находится внутри включения p -го типа, находящегося в ненапряженном состоянии. Тогда, по определению, имеем следующие соотношения:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = 0, \quad \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = 1, \quad \varepsilon_{lm} = \varepsilon_{lm}^0(p).$$

Подставляя эти значения в (22.2), получим уравнение

$$\sigma_{ij}^0(p) = \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}^0(p), \quad (22.3)$$

которое, по существу, представляет собой определение постоянных материала $\sigma_{ij}^0(p)$, фигурирующих в выражении (22.1), через характеристики кристаллогеометрии фазового превращения $\varepsilon_{ij}^0(p)$. Воспользовавшись выражением (22.2), можно представить уравнение равновесия $\partial \sigma_{ij} / \partial r_j = 0$ в виде

$$\lambda_{ijlm} \frac{\partial \varepsilon_{lm}}{\partial r_j} = \sum_{p=1}^v \sigma_{ij}^0(p) \frac{\partial}{\partial r_j} \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}). \quad (22.3a)$$

Выражая деформацию $\varepsilon_{lm}(\mathbf{r})$ через вектор смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$:

$$\varepsilon_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_l(\mathbf{r})}{\partial r_m} + \frac{\partial u_m(\mathbf{r})}{\partial r_l} \right), \quad (22.4)$$

подставим (22.4) в (22.3a). При этом получим:

$$\lambda_{ijlm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial r_j \partial r_l} = \sum_{p=1}^v \sigma_{ij}^0(p) \frac{\partial}{\partial r_j} \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}). \quad (22.5)$$

При получении выражения (22.5) мы воспользовались симметрией $\lambda_{ijlm} = \lambda_{ijml}$.

¹⁾ Ситуация здесь аналогична той, которая имеет место в теории термоупругих напряжений (см., например, [161]).

Уравнение (22.5) удобно решать с помощью преобразований Фурье:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad f(\mathbf{r}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (22.6)$$

где $\tilde{f}(\mathbf{k})$ есть фурье-образ функции $f(\mathbf{r})$, являющейся фурье-оригиналом, и \mathbf{k} — волновой вектор — параметр преобразования Фурье. Умножая правую и левую части уравнения (22.5) на $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$ и интегрируя по бесконечному пространству, получим:

$$(\lambda_{ijkl} k_j k_l) \tilde{u}_m(\mathbf{k}) = -i \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) k_j \Theta_p(\mathbf{k}), \quad (22.7)$$

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}) = \int d^3r \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad \Theta_p(\mathbf{k}) = \int d^3r \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}). \quad (22.8)$$

В отличие от исходного уравнения (22.5), уравнение для фурье-образа $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k})$ является чисто алгебраическим и может быть легко решено. Уравнение (22.7) можно переписать в более компактной операторной форме:

$$\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k}) |\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k})\rangle = -i \sum_{p=1}^{\nu} \hat{\sigma}^0(p) |\mathbf{k}\rangle \Theta_p(\mathbf{k}), \quad (22.9)$$

где $\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k})$ и $\hat{\sigma}^0(p)$ — операторы, матричные элементы которых в тензорном представлении есть $\lambda_{ijkl} k_j k_l$ и $\sigma_{ij}^0(p)$ соответственно. Решение уравнения (22.9) можно получить, умножая (22.9) на оператор $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$, обратный оператору $\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k})$ ¹⁾:

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}) = -i \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \sum_{p=1}^{\nu} \hat{\sigma}^0(p) |\mathbf{k}\rangle \Theta_p(\mathbf{k}). \quad (22.10)$$

По определению, матричные элементы оператора $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ являются фурье-образами тензора Грина анизотропной задачи теории упругости. Для того чтобы более детально определить структуру оператора $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$, рассмотрим выражение для матричных элементов (компонент тензора) обратного оператора $\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k})$:

$$[\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \lambda_{imnj} k_m k_n = k^2 [\hat{\mathbf{\Omega}}^{-1}(\mathbf{n})]_{ij} \quad (22.11)$$

или

$$\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k}) = k^2 \hat{\mathbf{\Omega}}^{-1}(\mathbf{n}), \quad (22.12)$$

где

$$\mathbf{n} = \mathbf{k}/k, \quad [\hat{\mathbf{\Omega}}^{-1}(\mathbf{n})]_{ij} = \lambda_{imnj} n_m n_n. \quad (22.13)$$

¹⁾ $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k}) = \hat{\mathbf{1}}$, где $\hat{\mathbf{1}}$ — единичный оператор, или в матричных обозначениях $[\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{k})]_{il} [\hat{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{k})]_{lm} = \delta_{im}$.

Из определения $\hat{G}(\mathbf{k}) \hat{G}^{-1}(\mathbf{k}) = \hat{G}(\mathbf{k}) k^2 \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n}) = \hat{1}$ следует, что

$$\hat{G}(\mathbf{k}) = \frac{1}{k^2} \hat{\Omega}(\mathbf{n}), \quad (22.14)$$

где $\hat{\Omega}(\mathbf{n})$ — оператор, обратный к $\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n})$, т. е. $\hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n}) = \hat{1}$, или в тензорных обозначениях $\Omega_{ij}(\mathbf{n}) [\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n})]_{lj} = \delta_{ij}$. Из выражения (22.14) следует, что оператор $\hat{G}(\mathbf{k})$ является однородной функцией $|\mathbf{k}|$.

Воспользуемся теперь решением (22.10) уравнений теории упругости для вычисления полной упругой энергии среды. Полная упругая энергия может быть получена из выражения (22.1) для плотности упругой энергии в результате интегрирования ее по всему бесконечному пространству:

$$U_{\text{упр}} = \iiint_{-\infty}^{\infty} d^3r \left[- \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{lm} \right]. \quad (22.15)$$

В соответствии с определениями (22.6) фурье-оригиналов через фурье-образы заменим функции $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ и $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ в (22.15) через их фурье-образы:

$$\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta_p(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (22.16)$$

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \cdot \frac{-i}{2} [k_i \tilde{u}_j(\mathbf{k}) + k_j \tilde{u}_i(\mathbf{k})] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (22.17)$$

Подставляя (22.16) и (22.17) в (22.15) и учитывая соотношение

$$\int d^3r e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'),$$

где $\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$ — дельта-функция Дирака, получим:

$$U_{\text{упр}} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ i \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \Theta_p(\mathbf{k}) k_j \tilde{u}_i^*(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} (\lambda_{ijlm} k_j k_l) \tilde{u}_m(\mathbf{k}) \tilde{u}_i^*(\mathbf{k}) \right\}. \quad (22.18)$$

Подинтегральное выражение в (22.18) удобно переписать в операторной форме:

$$U_{\text{упр}} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ i \sum_{p=1}^{\nu} \langle \tilde{\mathbf{u}}^*(\mathbf{k}) | \hat{\sigma}^0(p) | \mathbf{k} \rangle \Theta_p(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \langle \tilde{\mathbf{u}}^*(\mathbf{k}) | \hat{G}^{-1}(\mathbf{k}) | \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}) \rangle \right\}. \quad (22.19)$$

Подставляя (22.10) в (22.19), получим:

$$U_{\text{упр}} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\{ \sum_{p,q} - \langle \mathbf{k} | \hat{\sigma}^0(p) \hat{G}(\mathbf{k}) \hat{\sigma}^0(q) | \mathbf{k} \rangle \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \langle \mathbf{k} | \hat{\sigma}^0(p) \hat{G}(\mathbf{k}) \hat{G}^{-1}(\mathbf{k}) \hat{G}(\mathbf{k}) \hat{\sigma}^0(q) | \mathbf{k} \rangle \right\}, \quad (22.20)$$

или, используя соотношение $\hat{G}^{-1}(\mathbf{k})\hat{G}(\mathbf{k}) = \hat{1}$ и определение (22.14), более простое выражение:

$$U_{\text{упр}} = -\frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{p,q} A_{pq}(\mathbf{k}) \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}), \quad (22.21)$$

где

$$A_{pq}(\mathbf{n}) = n_i \varepsilon_{ij}^0(p) \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \varepsilon_{lm}^0(q) n_m$$

или

$$A_{pq}(\mathbf{n}) = \langle \mathbf{n} | \hat{\sigma}^0(p) \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}^0(q) | \mathbf{n} \rangle. \quad (22.21a)$$

Энергия $U_{\text{упр}}$ в (22.20) отсчитывалась от недеформированного ($\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \equiv 0$), но напряженного состояния. Наоборот, ненапряженное состояние ($\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \equiv 0$), от которого мы будем отсчитывать энергию внутренних напряжений, как уже отмечалось выше, является деформированным: $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$, по определению, равно $\varepsilon_{ij}^0(1)$, $\varepsilon_{ij}^0(2)$, ..., $\varepsilon_{ij}^0(p)$, ..., $\varepsilon_{ij}^0(v)$, в зависимости от того, во включении какого типа находится вектор \mathbf{r} . Чтобы из ненапряженного состояния $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \equiv 0$ создать недеформированное (но напряженное) состояние, необходимо подвергнуть каждое включение деформации $-\varepsilon_{ij}^0(1)$, $-\varepsilon_{ij}^0(2)$, ..., $-\varepsilon_{ij}^0(p)$, ..., $-\varepsilon_{ij}^0(v)$ соответственно в зависимости от типа этого включения. При этом полная энергия, затраченная на переход от ненапряженного к недеформированному состоянию, оказывается равной

$$\frac{1}{2} \sum_{p=1}^v \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(p) V_p, \quad (22.22)$$

где V_p — суммарный объем всех включений типа p . Таким образом, упругая энергия недеформированного состояния превышает упругую энергию ненапряженного состояния на величину (22.22). Поэтому выражение для полной энергии внутренних напряжений, отсчитанной от ненапряженного состояния, может быть получено из выражения (22.21) в результате прибавления к (22.21) разницы в началах отсчета между недеформированным и ненапряженным состояниями (22.22):

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_p \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(p) V_p - \frac{1}{2} \sum_{p,q} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A_{pq}\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}); \quad (22.23)$$

здесь E_σ — упругая энергия, отсчитанная от ненапряженного состояния.

Выражение (22.23) можно упростить, если воспользоваться тождеством

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}) = V_p \delta_{pq}, \quad (22.24)$$

где δ_{pq} — символ Кронекера. Тождество (22.24) можно легко

получить из цепочки равенств:

$$\begin{aligned} I &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(\int d^3r \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right) \left(\int d^3r' \tilde{\Theta}_q(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \right) = \\ &= \int d^3r \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \int d^3r' \tilde{\Theta}_q(\mathbf{r}') \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \\ &= \left(\int d^3r d^3r' \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}_q(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right) = \int d^3r \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}_q(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (22.25)$$

Так как в одной точке \mathbf{r} не могут находиться два различных включения типа p и q , то интеграл (22.25) отличен от нуля только в том случае, если $p = q$. Поэтому он может быть представлен в форме

$$I = \delta_{pq} \int d^3r \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \delta_{pq} \int d^3r \tilde{\Theta}_p^2(\mathbf{r}). \quad (22.26)$$

Так как функция формы $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ равна либо единице, либо нулю, то $\tilde{\Theta}_p^2(\mathbf{r}) = \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$. Воспользовавшись этим обстоятельством, а также тем, что подынтегральная функция ограничивает пределы интегрирования объемом включения типа p , получим:

$$I = \delta_{pq} \int d^3r \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \delta_{pq} \int_{V_p} d^3r = V_p \delta_{pq}. \quad (22.27)$$

Равенство (22.27) доказывает тождество (22.24). Подставляя (22.24) в (22.23), получим:

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{p,q} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}), \quad (22.28)$$

$$\begin{aligned} B_{pq}(\mathbf{n}) &= \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(q) - A_{pq}(\mathbf{n}) = \\ &= \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(q) - n_i \varepsilon_{ij}^0(p) \Omega_{jm}(\mathbf{n}) \varepsilon_{mi}^0(q) n_l. \end{aligned} \quad (22.29)$$

Следует обратить внимание, что при выводе формулы (22.28) для энергии внутренних напряжений нигде не использовалось предположение о том, что включения каждой фазы p являются односвязными (вся фаза p сосредоточена в одном включении). В общем случае функция типа $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ может описывать произвольное множество самых разнообразных односвязных включений типа p . Поэтому выражение (22.28) может быть использовано как для определения энергии внутренних напряжений отдельных включений, так и для определения энергии внутренних напряжений систем включений. В последнем случае выражение (22.28) содержит члены, зависящие от взаимного расположения включений и описывающие их упругое взаимодействие. Наконец, следует подчеркнуть, что выражение (22.28) не накладывает никаких ограничений на форму и взаимное расположение включений. Вся информация о деталях субструктуры гетерофазного кристалла оказывается заключенной в фурье-образы функций формы $\Theta_p(\mathbf{k})$.

Рассмотрим некоторые частные случаи использования выражения (22.28). Первым из них мы рассмотрим случай изолированного включения в упруго-анизотропной среде.

§ 23. Внутренние напряжения и форма изолированного когерентного включения [155]

Если мы имеем изолированное когерентное включение, то выражение для упругой энергии (22.28) упрощается:

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2} \int B(\mathbf{n}) |\Theta(\mathbf{k})|^2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3}, \quad (23.1)$$

где $\Theta(\mathbf{k})$ — фурье-образ функции формы $\tilde{\Theta}(\mathbf{r})$ изолированного включения, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$,

$$B(\mathbf{n}) = \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{lm}^0 - n_i \varepsilon_{ij}^0 \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \varepsilon_{lm}^0 n_m, \quad (23.2)$$

ε_{ij}^0 — структурная деформация, которую претерпевает объем матрицы при превращении этого объема в фазу, из которой состоит включение; при этом имеется в виду, что обе фазы находятся в свободном (ненапряженном) состоянии. По определению $B(\mathbf{n}) > 0$.

Интересно отметить, что функция $|\Theta(\mathbf{k})|^2$ в теории рассеяния рентгеновских лучей называется интерференционной функцией Лауэ (см. (27.16)). Она равна

$$|\Theta(\mathbf{k})|^2 = \left| \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r \right|^2$$

и описывает «размытие» узла обратной решетки, связанное с конечностью размеров рассеивающего кристалла (интенсивность рассеяния рентгеновских лучей на расстоянии \mathbf{k} от узла обратной решетки пропорциональна $|\Theta(\mathbf{k})|^2$).

Так как $B(\mathbf{n}) > 0$, то справедливо неравенство

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B(\mathbf{n}) |\Theta(\mathbf{k})|^2 \geq \frac{1}{2} \min B(\mathbf{n}) \int |\Theta(\mathbf{k})|^2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3},$$

где $\min B(\mathbf{n})$ — минимальное значение $B(\mathbf{n})$. Используя следующее из (22.24) тождество

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |\Theta(\mathbf{k})|^2 = V,$$

где V — объем включения, получим неравенство

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B(\mathbf{n}) |\Theta(\mathbf{k})|^2 \geq \frac{1}{2} \min B(\mathbf{n}) V. \quad (23.3)$$

Правая часть неравенства (23.3) дает нижнюю границу возможных значений энергии внутренних напряжений для включения объема V . Таким образом, из неравенства (23.3) следует, что включение будет обладать минимальной упругой энергией, если его форма и ориентация (т. е. функция $|\Theta(\mathbf{k})|^2$) таковы, что неравенство (23.3) обращается в равенство. Легко видеть, что последнее возможно, если функция $|\Theta(\mathbf{k})|^2$ в (23.1) отлична от нуля в области обратного пространства, представляющей собой тонкий и

длинный стержень в направлении единичного вектора $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$, для которого функция $B(\mathbf{n}_0)$ принимает минимальное значение:

$$B(\mathbf{n}_0) = \min B(\mathbf{n}). \quad (23.4)$$

Функция $|\Theta(\mathbf{k})|^2$ обладает таким свойством в том случае, если включение заданного объема имеет форму бесконечно тонкой и бесконечно протяженной пластины, поверхность которой перпендикулярна к вектору \mathbf{n}_0 . Таким образом, минимальной упругой энергией обладают включения пластинчатой формы, поверхность которых перпендикулярна к вектору \mathbf{n}_0 , определяемому из уравнения (23.4). Последнее, следовательно, определяет габитус когерентных включений. Выражение для упругой энергии (23.1) в случае пластины можно переписать в форме

$$E_\sigma = \frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0) V + \Delta E, \quad (23.5)$$

где

$$\Delta E = \frac{1}{2} \int \Delta B(\mathbf{n}) |\Theta(\mathbf{k})|^2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} > 0 \quad (23.6)$$

есть величина порядка D/L по отношению к основному слагаемому, пропорциональному объему V , D — толщина, L — характерная протяженность пластины, $\Delta B(\mathbf{n}) = B(\mathbf{n}) - \min B(\mathbf{n})$.

Порядок величины ΔE можно определить с помощью следующих качественных рассуждений. Функция $\Delta B(\mathbf{n})$, по определению, равна нулю для $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$ и отлична от нуля лишь в меру отклонения вектора \mathbf{n} от направления \mathbf{n}_0 . Интегрирование в (23.6), по существу, производится в пределах стержня в обратном пространстве, в котором подинтегральная функция отлична от нуля. Этот стержень перпендикулярен к плоскости пластины, его длина равна $2\pi/D$, а ширина $2\pi/L$. Поэтому характерное отклонение вектора \mathbf{n} от направления \mathbf{n}_0 при интегрировании имеет порядок

$$\frac{2\pi/L}{2\pi/D} = \frac{D}{L} \ll 1.$$

Этот же порядок имеет и интеграл (23.6).

Точное вычисление интеграла (23.6) для пластинчатого включения, имеющего форму диска, проведено в работе [162]:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\beta V}{2\pi} \cdot \frac{D}{L} \left(-\ln \frac{D}{R} + 2 \ln 2 - \frac{1}{2} \right) = \\ &= \frac{\beta D^2}{4\pi} \left(-\ln \frac{D}{R} + 2 \ln 2 - \frac{1}{2} \right) 2\pi R, \end{aligned} \quad (23.7)$$

где $\beta = \left(\frac{\partial^2 B(\mathbf{n})}{\partial n_\alpha^2} \right)_{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0}$, R — радиус пластины, n_α — компоненты вектора \mathbf{n} в плоскости пластины. Из формулы (23.7) следует, что упругую энергию ΔE можно интерпретировать как энергию линейного натяжения струны длиной $2\pi R$, коэффициент линейного

натяжения которой равен

$$\delta = \frac{\beta D^2}{4\pi} \left(-\ln \frac{D}{R} + 2 \ln 2 - \frac{1}{2} \right).$$

Так как $\beta \sim \mu \epsilon_0^2$, где μ — характерный модуль упругости, а ϵ_0 — характерная деформация, характеризующая перестройку кристаллической решетки матрицы при фазовом превращении, то

$$\delta \sim \mu b^2 \cdot \frac{1}{4\pi} \left(-\ln \frac{D}{R} + 2 \ln 2 - \frac{1}{2} \right), \quad (23.8)$$

где $b = D\epsilon_0$ имеет смысл вектора Бюргерса. Сравнение выражения (23.8) для коэффициента линейного натяжения с соответствующим выражением, вычисленным для дислокационной петли, свидетельствует о том, что величину ΔE можно интерпретировать как энергию дислокационной петли, охватывающей пластинчатое включение по периметру.

Таким образом, энергия E_0 внутренних напряжений, возникающих при образовании пластинчатого когерентного включения объема V , состоит из двух членов. Первый из них, равный $\frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0)V$, пропорционален объему включения и поэтому ренормирует объемную химическую свободную энергию (химической свободной энергией мы будем называть свободную энергию в отсутствие напряжений). Второй член, ΔE , можно интерпретировать как энергию дислокационной петли, охватывающей включение. Энергия ΔE связана с когерентным сопряжением торцов пластины.

Особый интерес для дальнейшего представляет случай, когда объемный член энергии внутренних напряжений $\frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0)V$ обращается в нуль. Такая ситуация возможна только в одном случае, когда деформация ϵ_{ij}^0 есть деформация с инвариантной плоскостью (21.2). Подставляя (21.2) в (23.2) и пользуясь симметрией тензора λ_{ijklm} относительно перестановки индексов ($\lambda_{ijklm} = \lambda_{lmij} = \lambda_{mlij}$) и определением (22.13), получим, что при $\mathbf{n}_0 = \mathbf{m}$

$$\begin{aligned} B(\mathbf{n}_0) &= B(\mathbf{m}) = \epsilon_0^2 \lambda_{ijklm} m_j m_m l_i l_l - m_i \epsilon_0 \lambda_{ijklm} m_l l_m \Omega_{jp}(\mathbf{m}) \epsilon_0 \lambda_{pqrs} m_r l_s m_q = \\ &= \epsilon_0^2 [\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m})]_{il} l_i l_l - \epsilon_0^2 l_m [\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m})]_{mj} [\hat{\Omega}(\mathbf{m})]_{jp} [\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m})]_{ps} l_s = \\ &= \epsilon_0^2 \langle 1 | \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m}) | 1 \rangle - \epsilon_0^2 \langle 1 | \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m}) \hat{\Omega}(\mathbf{m}) \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m}) | 1 \rangle. \end{aligned}$$

Воспользовавшись определением оператора $\hat{\Omega}(\mathbf{m})$:

$$\hat{\Omega}(\mathbf{m}) \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m}) = \hat{1},$$

перепишем $B(\mathbf{m})$ в виде

$$B(\mathbf{m}) = \epsilon_0^2 \langle 1 | \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m}) | 1 \rangle - \epsilon_0^2 \langle 1 | \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{m}) | 1 \rangle \equiv 0.$$

Тот же результат получается, если $\mathbf{n}_0 = \mathbf{l}$. Таким образом, если структурная деформация есть деформация с инвариантной плоскостью, то возможны две габитусные ориентации пластинчатого

включения, при которых объемный член энергии внутренних напряжений равен нулю. При этих ориентациях плоскость габитуса перпендикулярна к вектору \mathbf{m} или \mathbf{l} . Так как в общем случае $B(\mathbf{n}) > 0$, то $B(\mathbf{m}) = B(\mathbf{l}) = \min B(\mathbf{n}) = 0$, т. е. $\mathbf{n}_0 = \mathbf{m}$ или $\mathbf{n}_0 = \mathbf{l}$.

Все результаты, полученные выше, справедливы в том случае, когда можно пренебречь вкладом поверхностной энергии. Роль поверхностной энергии будет заключаться в том, что она препятствует «раскатыванию» включения в бесконечно тонкую и бесконечно протяженную пластинку. В общем случае, как уже указывалось в § 21, форма включения определяется конкуренцией между энергией упругих искажений, которая минимальна для бесконечно тонкой и бесконечно протяженной пластины, и энергией поверхностного натяжения, которая, наоборот, минимальна для включения равноосной формы.

Выясним пределы применимости предположения о том, что форма включения определяется, в основном, из условия минимума упругой энергии.

Из формулы (23.7) следует, что упругая энергия пластинчатого включения пропорциональна его объему с точностью до малых членов порядка D/L , т. е. представляет собой нулевой член разложения по малому параметру D/L . Член разложения первого порядка, которым является ΔE , имеет порядок

$$\Delta E \sim \frac{D}{L} \lambda \varepsilon_0^2 V \sim \lambda \varepsilon_0^2 L D^2. \quad (23.9)$$

Член, ответственный за поверхностное натяжение, имеет порядок γL^2 , где γ — коэффициент поверхностного натяжения, L^2 — характерная площадь включения. В оптимальных условиях, когда сумма упругой и поверхностной энергии минимальна, упругая энергия ΔE имеет тот же порядок, что и энергия поверхностного натяжения:

$$\lambda \varepsilon_0^2 L D^2 \sim \gamma L^2. \quad (23.10)$$

Пределы применимости теории — условие $D/L \ll 1$ — можно с помощью (23.10) выразить в виде неравенства

$$\frac{D}{L} \sim \frac{\gamma}{\lambda \varepsilon_0^2 D} \ll 1. \quad (23.11)$$

Неравенство (23.11) можно упростить, введя характерную длину

$$r_0 \sim \gamma / \lambda \varepsilon_0^2. \quad (23.12a)$$

Используя соотношения (23.10) и (23.12a), можно переписать (23.11) в более компактном виде: "

$$(r_0/L)^{1/2} \ll 1. \quad (23.12b)$$

Так как $\gamma \sim 10 \text{ эрг/см}^2$, $\lambda \sim 10^{12} \text{ эрг/см}^3$, $\varepsilon_0^2 \sim 10^{-3} - 10^{-4}$, то, используя приведенные порядки величин и определение (23.12а), получим:

$$r_0 \sim 10 \text{ \AA}. \quad (23.13)$$

Из соотношений (23.12а, б) и (23.13) следует, что в обычных условиях развитая выше теория справедлива для пластинчатых включений, характерная линейная протяженность которых L существенно превышает характерную длину r_0 , имеющую порядок межатомных расстояний. Из (23.12а, б) также следует, что теория становится неприменимой, когда $\varepsilon_0 \rightarrow 0$. При этих условиях неравенство (23.12б) нарушается, что свидетельствует о том, что при формообразовании включений определяющую роль играет не упругая энергия, а энергия поверхностного натяжения. Отсюда следует, что противоположный по сравнению с (23.12б) знак неравенства отвечает ситуации, когда включение имеет равноосную форму. Этот вывод объясняет многократно наблюдавшуюся корреляцию между различием в решетках сопрягающихся фаз и формой включений (см., например, табл. I, взятую из [163], для случаев, когда выделения и матрица имеют кубическую решетку).

Таблица I

Сплав	Несоответствие решеток выделения и матрицы (деформация ε_0)	Форма включений
Ni — Si Ni — Cr — Ti — Al Ni — Cu — Al	0,0024 0,0028 0,0025	Равноосная форма
Ni — Al	0,0048	Сначала равноосные, а затем пластинчатые выделения
Ni — Mo — Si Ni — Al — Ti Ni — Ti Ni — Cu — Si Cu — Ni — Fe Cu — Ni — Co Co — Ti Au — Pt	0,0065 0,0076 0,0085 0,01 0,017 0,017 0,02 0,034	Пластинчатая форма

Таким образом, на основании рассуждений, приведенных выше, можно сделать некоторые выводы о форме включений. Если при фазовом превращении зародыш критического размера имеет характерный линейный размер L , не удовлетворяющий условию (23.12б), то на начальной стадии фазового превращения включения новой фазы имеют равноосную форму. По мере роста включений (при сохранении когерентного характера сопряжений между

новой фазой и матрицей), т. е. по мере увеличения размера L , возможен переход к ситуации, когда неравенство (23.126) начинает выполняться. При этом должен осуществляться переход от равноосных к пластинчатым формам включений. Такая смена форм включений в процессе их коалесценции отмечалась, в частности, Мананком в сплаве Ni — Al [126]. Как это следует из табл. 1, сплав Ni—Al обладает промежуточной величиной деформации ε_0 , определяющей относительное различие в параметрах решетки включения и матрицы, и поэтому именно для него следовало бы ожидать смену форм включений в процессе коалесценции.

В случае, когда зародыш критического размера имеет характерный размер L , удовлетворяющий неравенству (23.126), включения должны иметь пластинчатую форму на всех этапах фазового превращения. При сравнении теории с экспериментом следует, однако, иметь в виду, что в ходе фазового превращения может происходить нарушение когерентности, которое заключается в образовании систем дислокаций несоответствия, действие которых, как уже упоминалось в начале главы, эквивалентно эффекту увеличения поверхностного натяжения при одновременном уменьшении величины деформации ε_{ij}^0 .

Таким образом, нарушение когерентности решеток включения и матрицы должно приводить к нарушению неравенства (23.126) и, следовательно, к переходу от пластинчатых к равноосным формам включений.

Остановимся теперь более подробно на происхождении объемного члена $1/2 B (n_0)V$ в энергии внутренних напряжений, связанной с образованием пластинчатого включения. Мы покажем, что объемная энергия обусловлена только однородной упругой деформацией включения, необходимой для когерентного сопряжения включения и недеформированной матрицы в плоскости габитуса.

Совпадение кристаллических решеток включения и недеформированной матрицы в плоскости их сопряжения имеет место, если полная однородная дисторсия $u_{i,j}$ (упругая и неупругая), отсчитанная от состояния недеформированной матрицы, равна

$$u_{i,j} = S_i n_{0j} \quad (23.14)$$

(см. начало параграфа), где S — некоторый вектор, подлежащий определению. Однородная деформация, соответствующая дисторсии (23.14), равна

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (S_i n_{0j} + S_j n_{0i}). \quad (23.15)$$

Она содержит как упругую, так и неупругую (связанную с фазовым превращением) составляющие. Упругая деформация, т. е. деформация, отсчитанная от состояния ненапряженного включения,

имеет вид

$$\varepsilon_{ij}^{\text{упр}} = \frac{1}{2} (S_i n_{0j} + S_j n_{0i}) - \varepsilon_{ij}^0. \quad (23.16)$$

Тензор напряжений в пластине в этом случае определяется обычным соотношением:

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl} \varepsilon_{lm}^{\text{упр}} = \lambda_{ijkl} n_{0l} S_m - \sigma_{ij}^0, \quad \text{где } \sigma_{ij}^0 = \lambda_{ijkl} \varepsilon_{lm}^0. \quad (23.17)$$

Силы, приводящие к дисторсии (23.14), приложены к торцевым поверхностям пластинчатого включения и отсутствуют в плоскости габитуса, нормальной к вектору \mathbf{n}_0 . Условие отсутствия сил, приложенных к плоскости габитуса, можно записать в виде

$$\sigma_{ij} n_{0j} = 0. \quad (23.18)$$

Подставляя (23.17) в (23.18), получим:

$$\lambda_{ijkl} n_{0j} n_{0l} S_m - \sigma_{ij}^0 n_{0j} = 0,$$

или в символической форме

$$\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n}_0) |S\rangle = \hat{\sigma}^0 | \mathbf{n}_0 \rangle. \quad (23.19)$$

Умножая (23.19) на оператор $\hat{\Omega}(\mathbf{n}_0)$, обратный к оператору $\hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n}_0)$, получим:

$$S = \hat{\Omega}(\mathbf{n}_0) \hat{\sigma}^0 | \mathbf{n}_0 \rangle. \quad (23.20)$$

Энергия внутренних напряжений, связанная с упругой деформацией (23.16) включения, равна

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} \lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{\text{упр}} \varepsilon_{lm}^{\text{упр}} = \frac{1}{2} \lambda_{ijkl} (S_i n_{0j} - \varepsilon_{ij}^0) (S_l n_{0m} - \varepsilon_{lm}^0) V = \\ &= \frac{1}{2} [\lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{lm}^0 + \langle S | \hat{\Omega}^{-1}(\mathbf{n}_0) | S \rangle - 2 \langle S | \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n}_0 \rangle] V. \end{aligned} \quad (23.21)$$

Подставляя (23.20) в (23.21), получим окончательный результат:

$$E_0 = \frac{1}{2} [\lambda_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{lm}^0 - \langle \mathbf{n}_0 | \hat{\sigma}_0 \hat{\Omega}(\mathbf{n}_0) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n}_0 \rangle] V = \frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0) V, \quad (23.22)$$

что совпадает с первым слагаемым (23.5). Этот результат доказывает сделанное выше утверждение о том, что объемный член в энергии внутренних напряжений (23.5) обусловлен однородной деформацией только включения. Матрица при этом находится в ненапряженном и недеформированном состоянии. Это обстоятельство можно понять из следующего простого рассуждения, иллюстрируемого серией схем на рис. 39.

1) Вырежем из исходной матрицы пластину таким образом, как это показано на рис. 39, а.

2) Произведем в вырезанной пластинке фазовое превращение, которое изменит ее форму (рис. 39, б).

3) Приложим к торцам полученного пластинчатого включения силу $F \sim \sigma_{\text{вкл}} DL = \lambda \varepsilon_0 DL$ (произведение DL имеет порядок площади торцов, $\sigma_{\text{вкл}} \sim \lambda \varepsilon_0$, λ — характерный модуль упругости включения, ε_0 — характерная структурная деформация), которая приводит к деформации включения вплоть до достижения полного совпадения кристаллических решеток включения и недеформированной матрицы в плоскости сопряжения (рис. 39, в).

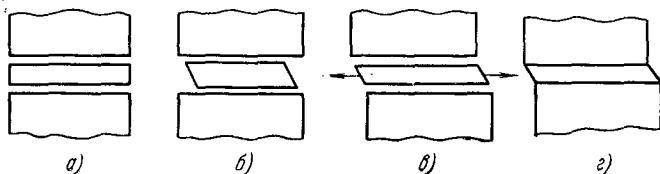


Рис. 39. Совокупность операций, приводящих к когерентному сопряжению пластинчатого включения, расположенного в центре образца, с остальной частью образца (матрицей).

4) «Привариваем» включение к матрице и убираем силу (рис. 39, г). При этом сила F уравнивается равнодействующей сил, действующих со стороны матрицы в плоскости сопряжения фаз. Величина этой равнодействующей имеет порядок $\sigma_m L^2$, где σ_m — характерное напряжение в матрице, L^2 — характерная площадь сопряжения фаз. Таким образом, из условия равновесия имеем $\sigma_m L^2 \sim \lambda \varepsilon_0 DL$, или

$$\sigma_m \sim \lambda \varepsilon_0 \frac{D}{L}. \quad (23.23)$$

Оценка (23.23) показывает, что характерное значение напряжений в матрице есть величина первого порядка малости относительно D/L и ею можно пренебречь в асимптотическом случае $D/L \rightarrow 0$.

Последнее утверждение является довольно очевидным. Силы, необходимые для «растяжения» асимптотически тонкого включения до нужного совпадения плоскостей сопряжения, также асимптотически малы. Поэтому они создают асимптотически малые напряжения в матрице, уравнивающие эти силы.

Так как матрица находится в недеформированном и ненапряженном состоянии, то основное предположение о равенстве модулей упругости включения и матрицы, которое легло в основу изложенной выше теории внутренних напряжений, оказывается излишним. Все результаты, полученные для пластины, оказываются справедливыми и при различных модулях, так как при вычислении объемной энергии $E_0 = \frac{1}{2} B(\mathbf{n}_0)V$ в величину $B(\mathbf{n}_0)$ входят модули упругости только включения.

При вычислении энергии (23.21) было, по существу, сделано два предположения. Первое из них есть предположение об однородной

деформации включения. Оно справедливо в асимптотическом пределе $D/L \rightarrow 0$ (отношение D/L — единственный безразмерный критерий, который можно сконструировать из характерных длин задачи). Другое предположение связано с геометрией модели, в рамках которой производился расчет энергии E_0 . Мы приняли модель, согласно которой торцы включения выходят на внешнюю поверхность кристалла. Если торцы «заделаны» в матрицу, то их сопряжение, как это уже отмечалось в § 21, приводит к дополнительным внутренним напряжениям. Энергия этих напряжений, естественно, пропорциональна полной длине торцов (периметру включения), имеющей порядок L . Из характерных параметров задачи — модуля упругости λ , характерной деформации ϵ_0 и характерных длин D и L — можно сконструировать единственную комбинацию, имеющую размерность энергии и линейно зависящую от L . Эта комбинация имеет вид

$$\lambda \epsilon_0^2 D^2 L \sim \lambda \epsilon_0^2 V \frac{D}{L},$$

где $V \sim DL^2$ (сравните с (23.9)). Она является величиной, асимптотически малой по отношению к параметру $D/L \ll 1$. Обе эти поправки и определяют величину энергии ΔE в выражении (23.5).

Возвращаясь к дисторсии (23.14), заметим, что она определяет геометрию перестройки кристаллической решетки когерентного пластинчатого включения. Дисторсия позволяет найти две основные структурные характеристики — параметры кристаллической решетки и ориентационные соотношения.

Так как когерентное пластинчатое включение находится в однородно напряженном и, следовательно, однородно деформированном состоянии, то параметры кристаллической решетки будут отличаться от тех, которые оно имело бы в свободном состоянии. Параметры кристаллической решетки, по определению, связаны с параметрами кристаллической решетки матрицы деформацией

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji}) = \frac{1}{2} (S_i n_j + S_j n_i). \quad (23.24)$$

Эта связь имеет вид

$$\mathbf{a}_s - \mathbf{a}_s^0 = \hat{\epsilon} | \mathbf{a}_s^0 \rangle \quad (\delta = 1, 2, 3), \quad (23.25)$$

где \mathbf{a}_s^0 — основные трансляции матрицы, определяющие ее элементарную ячейку, \mathbf{a}_s — соответствующие трансляции в когерентном пластинчатом включении. Подставляя (23.24) в (23.25), получим окончательное выражение:

$$\mathbf{a}_s - \mathbf{a}_s^0 + \frac{1}{2} [S(\mathbf{n}_0)(\mathbf{n}_0 \mathbf{a}_s^0) + \mathbf{n}_0(S(\mathbf{n}_0), \mathbf{a}_s^0)], \quad (23.26)$$

где $S(\mathbf{n}_0)$ определяется формулой (23.20).

Ориентационные соотношения между решетками когерентного включения и матрицы определяются углами взаимного разворота

решеток. Углы разворота решеток могут быть найдены из выражения (2.14), которое для случая дисторсии (23.14) приобретает вид векторного произведения:

$$\Phi = \frac{1}{2} [S(\mathbf{n}_0), \mathbf{n}_0]. \quad (23.27)$$

Напоминаем, что направление вектора Φ определяет направление оси поворота, а абсолютное значение вектора Φ есть величина угла поворота, выраженного в радианах.

В качестве примера рассмотрим частный случай тетрагонального когерентного пластинчатого включения, имеющего габитус (101). Учитывая свойства симметрии тензора $\Omega_{ij}(\mathbf{n}_0)$ для $\mathbf{n}_0 = (1/\sqrt{2}, 0, 1/\sqrt{2})$ относительно отражения в плоскости (010), получим:

$$\Omega_{ij}(\mathbf{n}_0) = \begin{pmatrix} \Omega_{11} & 0 & \Omega_{13} \\ 0 & \Omega_{22} & 0 \\ \Omega_{13} & \Omega_{12} & \Omega_{33} \end{pmatrix}. \quad (23.28)$$

Для случая тетрагонального включения тензор σ_{ij}^0 имеет вид

$$\sigma_{ij}^0 = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^0 \end{pmatrix} \quad (23.29)$$

Подставляя (23.28) и (23.29) в (23.20), найдем компоненты вектора $S(\mathbf{n}_0)$:

$$S(\mathbf{n}_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Omega_{11} + \Omega_{13}] (\sigma_{11}^0, 0, \sigma_{33}^0). \quad (23.30)$$

Из выражения (23.27) следует, что направление оси взаимного разворота решеток включения и матрицы (направление вектора Φ) перпендикулярно к направлению векторов $S(\mathbf{n}_0)$ и $\mathbf{n}_0 = (1/\sqrt{2}, 0, 1/\sqrt{2})$, т. е. параллельно направлению [010]. Величина угла разворота равна $|\Phi|$:

$$\Phi = \frac{1}{2} [\Omega_{11} + \Omega_{13}] (\sigma_{11}^0 - \sigma_{33}^0).$$

Так как ось поворота параллельна направлению [010] в матрице, то ориентационные соотношения таковы:

$$(010)_{\text{матр}} \parallel (010)_{\text{вкл}}, \quad [010]_{\text{матр}} \parallel [010]_{\text{вкл}}. \quad (23.31)$$

§ 24. Оптимальная форма пластинчатых включений в плоскости габитуса

Понятие пластинчатого включения, использовавшееся в предыдущем параграфе, может в равной мере относиться к выделениям самой различной формы, толщина которых (линейный размер в направлении, перпендикулярном к плоскости габитуса)

постоянна и много меньше, чем все остальные линейные размеры. Так, например, это могут быть диски, многоугольники, эллипсы, прямоугольники, вытянутые пластины — «иглы» и т. д. Поэтому исследование оптимальных форм, частично проведенное выше, должно быть дополнено анализом зависимости энергии внутренних напряжений (23.5) и поверхностной энергии от формы пластинчатого включения в плоскости габитуса.

Будем, как и прежде, исходить из предположения, что оптимальная форма определяется из условия минимума суммы упругой и поверхностной энергии при дополнительном условии постоянства объема V . Так как толщина пластинчатого включения постоянна и равна D , то условие постоянства объема V сводится к условию постоянства площади $S = V/D$ сечения включения плоскостью габитуса. Постоянство площади S означает, что варьирование формы в плоскости габитуса не приводит к изменениям поверхностной энергии, которая равна $\gamma S = \gamma V/D$, где γ — коэффициент поверхностного натяжения. Этот вывод справедлив, однако, лишь приближенно, если пренебречь вкладом в полную поверхностную энергию поверхностной энергии торцов. Последняя, разумеется, изменяется при варьировании формы в плоскости габитуса. Поверхностная энергия торцов равна

$$E_S^{\text{торц}} = D \oint_{\mathcal{P}} \gamma(\mathbf{m}) dl, \quad (24.1)$$

где $\gamma(\mathbf{m})$ — коэффициент поверхностного натяжения в плоскости, нормальной к единичному вектору \mathbf{m} ; вектор \mathbf{m} лежит в плоскости габитуса и нормален к элементу длины dl контура \mathcal{P} , охватывающего включение по периметру в плоскости габитуса; Ddl — элемент поверхности торцов; интегрирование в (24.1) производится по контуру \mathcal{P} . Из (24.1) следует, что поверхностная энергия торцов имеет порядок

$$E_S^{\text{торц}} \sim \gamma DP \sim \gamma DL, \quad (24.2)$$

где P — периметр включения, L — его характерный размер в плоскости габитуса. Поверхностная энергия торцов составляет малую долю всей поверхностной энергии. Эта доля имеет порядок

$$\frac{\gamma DP}{\gamma L^2} \approx \frac{\gamma DL}{\gamma L^2} = \frac{D}{L} \ll 1 \quad (24.3)$$

и, следовательно, ею можно пренебречь. Те случаи, когда поверхностная энергия торцов играет существенную роль и должна учитываться, будут обсуждаться отдельно.

Таким образом, задача определения оптимальной формы пластинчатого включения в плоскости габитуса сводится к вариационной задаче определения минимума упругой энергии при дополнительном условии постоянства площади $S = V/D$.

Фурье-образ $\Theta(k)$ функции формы пластинчатого включения можно представить в форме

$$\Theta(k) = \int_V d^3r \exp(-ikr) = \frac{2 \sin \frac{1}{2} k_z D}{k_z} \int_S d^2\rho \exp(-i\tau\rho), \quad (24.4)$$

где $\mathbf{k} = (\tau, k_z)$, τ — проекция вектора \mathbf{k} на плоскость габитуса, k_z — компонента вектора \mathbf{k} на направление нормали к плоскости габитуса \mathbf{n}_0 , ρ — проекция радиуса-вектора \mathbf{r} на плоскость габитуса ($\rho = (x, y)$, где x, y — компоненты вектора ρ в плоскости габитуса). Интегрирование в (24.4) производится по площади S сечения пластинчатого включения плоскостью габитуса. Эта площадь ограничена функцией $y = y(x)$, имеющей две ветви (рис. 40): $y = y_+(x)$ (описывает верхнюю часть контура) и $y = y_-(x)$ (описывает нижнюю часть контура). Подставляя (24.4) в (23.6), получим:

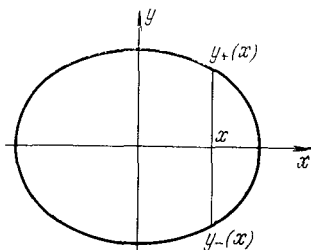


Рис. 40. Контур $y = y(x)$, описывающий форму пластинчатого включения в плоскости габитуса.

$$\Delta E = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{2\pi} \cdot \frac{4 \sin^2 \frac{k_z D}{2}}{k_z^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} \Delta B\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) \int_S d^2\rho \int_S d^2\rho' e^{-i\tau(\rho-\rho')}. \quad (24.5)$$

В Приложении 3 показано, что асимптотическое значение интеграла (24.5) при $D/L \rightarrow 0$ равно

$$\Delta E = \oint_{y=y(x)} \delta(\mathbf{m}) dl, \quad (24.6)$$

где

$$\delta(\mathbf{m}) = \frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L}{D} [\beta_{ij}(\mathbf{n}_0) m_i m_j]; \quad (24.7)$$

вектор \mathbf{m} — единичный вектор, лежащий в плоскости габитуса и перпендикулярный к элементу dl замкнутого контура $y = y(x)$, охватывающего плоскую фигуру, которая получается в результате сечения пластинчатого включения плоскостью габитуса; $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$ — двумерный тензор второго ранга,

$$\beta_{ij}(\mathbf{n}_0) = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{cc} \frac{\partial^2 \Delta B(\mathbf{n})}{\partial n_x^2} & \frac{\partial^2 \Delta B(\mathbf{n})}{\partial n_x \partial n_y} \\ \frac{\partial^2 \Delta B(\mathbf{n})}{\partial n_x \partial n_y} & \frac{\partial^2 \Delta B(\mathbf{n})}{\partial n_y^2} \end{array} \right)_{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0} \quad (24.8)$$

(оси x и y выбраны в плоскости габитуса). Выбирая направления

осей x и y вдоль главных осей тензора $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$, можно представить (24.7) в форме

$$\delta(\mathbf{m}) = \frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L}{D} [\beta_1 m_x^2 + \beta_2 m_y^2], \quad (24.9)$$

где β_1 и β_2 — главные значения тензора (24.8). Так как $\Delta B(\mathbf{n})$, по определению, имеет минимум при $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$, то из (24.8) следует, что $\beta_1 > 0$ и $\beta_2 > 0$. Для определенности примем $\beta_1 > \beta_2$ (если $\beta_1 < \beta_2$, то оси x и y меняются местами). Из выражения (24.6) следует, что функция $\delta(\mathbf{m})$ имеет смысл коэффициента линейного натяжения на линейном участке кривой $y = y(x)$, перпендикулярном к единичному вектору \mathbf{m} . В предыдущем параграфе уже отмечалось, что коэффициент δ можно отождествить с коэффициентом линейного натяжения дислокационной петли, охватывающей включение по его периметру. В данном случае $\delta(\mathbf{m})$ есть коэффициент линейного натяжения участка дислокационной петли, перпендикулярного к вектору \mathbf{m} .

Используя выражение (24.6), можно строго сформулировать вариационную задачу, решение которой дает оптимальную форму пластинчатого включения. Оптимальная форма определяется из условия минимума энергии (24.6) при дополнительном условии постоянства площади, ограниченной замкнутой кривой $y = y(x)$, т. е. определяется условием

$$\oint_{y=y(x)} \delta(m_x, m_y) dl = \int \delta \left(\frac{1}{\sqrt{1+p_+^2}}, \frac{-p_+}{\sqrt{1+p_+^2}} \right) \sqrt{1+p_+^2} dx + \\ + \int \delta \left(\frac{1}{\sqrt{1+p_-^2}}, \frac{-p_-}{\sqrt{1+p_-^2}} \right) \sqrt{1+p_-^2} dx = \min \quad (24.10)$$

и дополнительным условием

$$\int y_+(x) dx - \int y_-(x) dx = S = \text{const}, \quad (24.11)$$

где

$$\mathbf{m} = (m_x, m_y) = \left(\frac{1}{\sqrt{1+p^2}}, \frac{-p}{\sqrt{1+p^2}} \right)$$

есть единичный вектор нормали к элементу длины dl ;

$$p_+ = \frac{dy_+(x)}{dx}, \quad p_- = \frac{dy_-(x)}{dx}, \quad dl = \sqrt{1+p^2} dx.$$

В такой постановке задача определения оптимальной формы пластинчатого включения является двумерным аналогом задачи о равновесной огранке кристалла, рассмотренной в работе Л. Д. Ландау [149]. То обстоятельство, что нам известен явный вид коэффициента линейного натяжения (24.9), позволяет произвести полный количественный анализ оптимальных форм.

Варьируя выражение (24.10) по функциям $y_+(x)$ и $y_-(x)$ и учитывая дополнительное условие (24.11) с помощью метода неопре-

деленных множителей Лагранжа, получим уравнения Эйлера:

$$-\frac{d}{dx} \frac{d}{dp} \left[\sqrt{1+p_+^2} \delta \left(\frac{1}{\sqrt{1+p_+^2}}, \frac{-p_+}{\sqrt{1+p_+^2}} \right) \right] = \lambda_3 \beta_2 \frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L}{D}, \quad (24.12a)$$

$$-\frac{d}{dx} \frac{d}{dp} \left[\sqrt{1+p_-^2} \delta \left(\frac{1}{\sqrt{1+p_-^2}}, \frac{-p_-}{\sqrt{1+p_-^2}} \right) \right] = -\lambda_3 \beta_2 \frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L}{D}; \quad (24.12б)$$

решения этих уравнений $y_+(x)$ и $y_-(x)$ описывают оптимальную форму пластинчатых включений в плоскости габитуса. Коэффициент λ_3 в (24.12а, б) есть неопределенный множитель Лагранжа (сомножитель $\beta_2 \frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L}{D}$ выбран из соображений удобства в последующих расчетах). Используя выражение (24.9) для $\delta(\mathbf{m})$, перепишем (24.12а, б) в форме

$$-\frac{d}{dx} \frac{d}{dp} \left(\frac{-\alpha}{\sqrt{1+p^2}} + \sqrt{1+p^2} \right) = \pm \lambda_3, \quad (24.13)$$

где $\alpha = (\beta_2 - \beta_1)/\beta_2$ есть константа, определяющая анизотропию коэффициента линейного натяжения. Так как $\beta_2 > \beta_1 > 0$, то $0 < \alpha < 1$. Интегрируя уравнение (24.13) по x , получим:

$$\frac{p}{\sqrt{1+p^2}} + \frac{\alpha p}{(\sqrt{1+p^2})^3} = \mp \lambda_3 x. \quad (24.14)$$

Уравнение (24.13) можно представить в другой форме:

$$-p \frac{d}{dy} \frac{d}{dp} \left[-\frac{\alpha}{\sqrt{1+p^2}} + \sqrt{1+p^2} \right] = \pm \lambda_3. \quad (24.15)$$

Переписав (24.15) в виде

$$-\frac{1}{2} \frac{dp^2}{dy} \frac{d^2}{dp^2} \left[-\frac{\alpha}{\sqrt{1+p^2}} + \sqrt{1+p^2} \right] = \pm \lambda_3 \quad (24.16)$$

и интегрируя (24.16) по y , получим:

$$\frac{1-2\alpha}{\sqrt{1+p^2}} + \frac{\alpha}{(\sqrt{1+p^2})^3} = \pm \lambda_3 y_{\pm}. \quad (24.17)$$

Уравнения (24.14) и (24.17) описывают в параметрической форме две ветви функции $y = y(x)$ (см. рис. 40) и, следовательно, полностью определяют оптимальную форму включений в плоскости габитуса при любых значениях параметра α . Неопределенный множитель Лагранжа играет роль масштабного фактора. Его изменение приводит к изменению размеров контура $y = y(x)$, но не изменяет его формы.

Зависимости x и y от параметра p приведены на рис. 41, а и б, для случая $\alpha = 0,9$. Интересно отметить, что зависимости $y =$

$= y(p)$ и $x = x(p)$ для $\alpha > 0,5$ описывают по существу две различные формы включения. Одна из них изображена на рис. 41, в. Ей отвечает замкнутый контур C_1 в плоскости (y, p) , расположен-

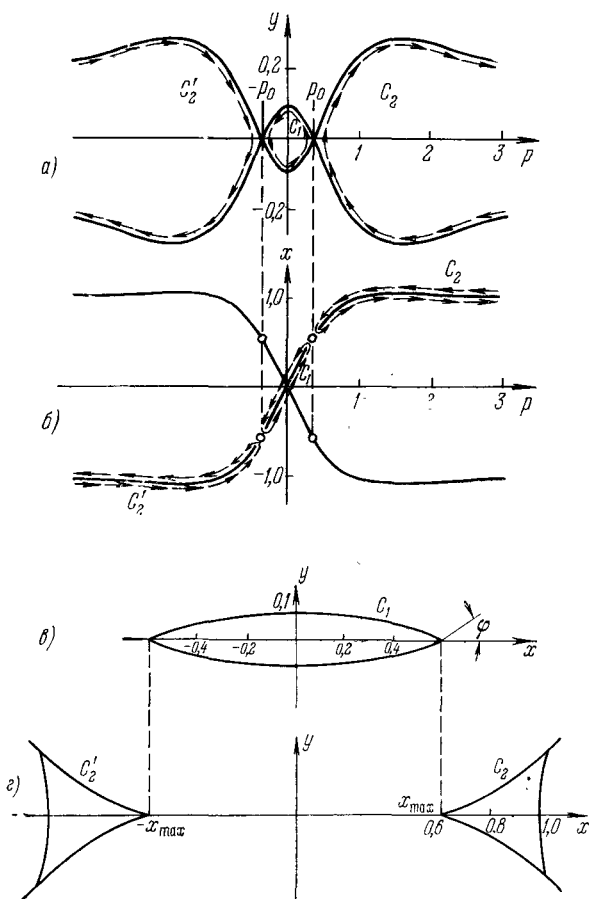


Рис. 41. Зависимости $x = x(p)$ и $y = y(p)$ для $\alpha = 0,9$, а также формы включения в плоскости габитуса, отвечающие контурам C_1 , C_2 и C_2' .

Стрелками обозначены правила обхода в контурах C_1 , C_2 и C_2' .

ный между точками $p_0 = \pm \sqrt{\frac{1-\alpha}{2\alpha-1}}$. Другая форма включений (рис. 41, в) описывается контуром C_2 , расположенным между $p_0 = \sqrt{\frac{1-\alpha}{2\alpha-1}}$ и $+\infty$, или эквивалентным контуром C_2' , расположенным между $p_0 = -\sqrt{\frac{1-\alpha}{2\alpha-1}}$ и $-\infty$. Контур C_2 и C_2'

отвечают более высоким значениям энергии ΔE , чем контур C_1 , и поэтому могут не рассматриваться.

Рассмотрим конкретные частные случаи, в которых функция $y = y(x)$ может быть найдена явно.

Если $\alpha = 0$, то уравнения (24.14) и (24.17) можно представить в форме

$$\frac{p}{\sqrt{1+p^2}} = \mp \lambda_3 x, \quad \frac{1}{\sqrt{1+p^2}} = \pm \lambda_3 y. \quad (24.18)$$

Возводя каждое из уравнений (24.18) в квадрат и складывая их, получим уравнение

$$x^2 + y^2 = 1/\lambda_3^2, \quad (24.19)$$

являющееся уравнением окружности. Множитель Лагранжа λ_3 выступает здесь в роли обратного радиуса окружности. Таким образом, в случае $\alpha = 0$ (т. е. $\beta_1 = \beta_2$) оптимальная форма включения есть диск, имеющий в плоскости габитуса форму круга. Этот результат представляется естественным. Из выражения (24.9) следует, что при $\beta_1 = \beta_2$ функция $\delta(m)$ не зависит от m , т. е. коэффициент линейного натяжения контура является изотропным (не зависящим от направления линии, ограничивающей включение по периметру). В этой ситуации выражение (24.6) для ΔE имеет вид

$$\Delta E = \delta \cdot P$$

и, следовательно, зависит только от величины периметра P . Последний вывод полностью предопределяет форму включения в плоскости габитуса: среди всех плоских фигур, имеющих одинаковую площадь, минимальным периметром обладает круг.

Явное выражение для контура $y = y(x)$ может быть также получено для случая $\alpha = 1/2$. При $\alpha = 1/2$ уравнения (24.14) и (24.17) имеют вид

$$\frac{p}{\sqrt{1+p^2}} \left[1 + \frac{1}{2(1+p^2)} \right] = \mp \lambda_3 x, \quad \frac{1}{(1+p^2)^{3/2}} = \pm 2\lambda_3 y. \quad (24.20)$$

Исключая из системы (24.20) параметр p , получим:

$$\sqrt{1 - (2\lambda_3 y)^{2/3}} [2 + (2\lambda_3 y)^{2/3}] = \mp 2\lambda_3 x. \quad (24.21)$$

График функции (24.21), определяющей форму включения при $\alpha = 1/2$, приведен на рис. 42 (контур 2). Включение имеет эллипсообразную форму с закругленными концами.

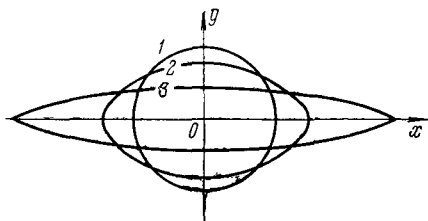


Рис. 42. Формы пластинчатых включений в плоскости габитуса, обладающие одинаковой площадью: 1) $\alpha = 0$; 2) $\alpha = 0,5$; 3) $\alpha = 0,9$.

С увеличением параметра α включение приобретает все более вытянутую форму. Это утверждение можно проиллюстрировать зависимостью отношения максимального размера включения вдоль оси y (y_{\max}) к максимальному размеру вдоль оси x (x_{\max}) от параметра анизотропии α . Из выражений (24.17) и (24.14) следует, что $\lambda_3 y_{\max} = 1 - \alpha$, $\lambda_3 x_{\max} = 1$ при $\alpha \leq 1/2$ и $\lambda_3 x_{\max} = 2\sqrt{\alpha(1-\alpha)}$ при $\alpha \geq 1/2$. Следовательно,

$$\frac{y_{\max}}{x_{\max}} = \begin{cases} 1 - \alpha & \text{при } \alpha \leq 1/2, \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1-\alpha}{\alpha}} & \text{при } \alpha \geq 1/2. \end{cases} \quad (24.22)$$

Зависимость y_{\max}/x_{\max} от α (24.22) приведена на рис. 43 (кривая a). Из рисунка следует, что при $\alpha \rightarrow 1$ отношение $y_{\max}/x_{\max} \rightarrow 0$,

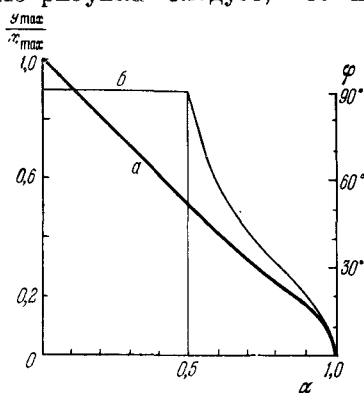


Рис. 43. а) Зависимость отношения размеров пластинчатого включения в плоскости габитуса от параметра анизотропии α (шкала слева); б) зависимость угла φ , определяющего «остроту» концов включения, от параметра анизотропии (шкала справа).

т. е. включение приобретает игольчатую форму. Этот результат также можно предвидеть, используя только качественные соображения. Если $\alpha \rightarrow 1$, то это означает, что $\beta_1 \rightarrow 0$. При $\beta_1 \rightarrow 0$ коэффициент линейного натяжения участков контура $y = y(x)$, направленных вдоль оси x , стремится к нулю. Для всех остальных участков, имеющих другие направления, коэффициент линейного натяжения остается положительным (см. выражение (24.9)). В этой ситуации выгодно выбрать контур $y = y(x)$, максимальная часть которого направлена вдоль оси x . Контур, удовлетворяющий этому условию, есть прямоугольник, вытянутый вдоль оси x таким образом, чтобы отношение высоты

y_{\max} к длине x_{\max} стремилось к нулю.

Вывод о том, что при $\alpha \rightarrow 1$ минимальной упругой энергией обладает игольчатое включение, не противоречит результатам предыдущего параграфа, где показано, что с точки зрения упругой энергии образование пластинчатого включения более выгодно, чем образование любого другого, в том числе и того, которое имеет игольчатую форму. Дело здесь заключается в том, что игольчатые включения, к которым мы пришли в настоящем параграфе, не являются игольчатыми в полном смысле этого слова: характерные размеры такого включения связаны соотношением $x_{\max} \gg y_{\max} \gg D$. Истинно игольчатые включения имеют другое соотношение характерных размеров:

$$x_{\max} \gg y_{\max} \sim D.$$

При $\alpha \leq 1/2$ включения в плоскости габитуса имеют закругленную форму. Интересная особенность проявляется при $\alpha > 1/2$: включения приобретают «острые» концы, расположенные на оси x (см. рис. 41, в, случай $\alpha = 0,9$). Острота этих концов определяется углом φ между касательной к контуру $y = y(x)$ в точке $x = x_{\max}$ и осью x . Тангенс угла φ можно определить с помощью выражения (24.14). Из (24.14) следует, что при $\alpha > 1/2$ максимальному значению $x = x_{\max}$ отвечает значение параметра $p = p_0 = \sqrt{\frac{1-\alpha}{2\alpha-1}}$. По определению $p_0 = \left(\frac{dy(x)}{dx}\right)_{x=x_{\max}}$ и, следовательно, $p_0 = \operatorname{tg} \varphi$. Таким образом,

$$\varphi = \begin{cases} \pi/2 & \text{при } \alpha \leq 1/2, \\ \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1-\alpha}{2\alpha-1}} & \text{при } \alpha > 1/2. \end{cases} \quad (24.23)$$

Значение $\varphi = \pi/2$ при $\alpha \leq 1/2$ следует из того, что при $\alpha \leq 1/2$ максимальному значению $x = x_{\max}$ отвечает значение параметра $p = p_0 = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=x_{\max}} = \infty$. График зависимости (24.23) приведен на рис. 43 (кривая б). Как это следует из рисунка, предельно «острое» включение ($\varphi = 0^\circ$) возникает при $\alpha \rightarrow 1$, когда последнее имеет форму бесконечно тонкой пластинчатой иглы. Следует, однако, отметить, что, строго говоря, вблизи «острия» выражения (24.6) и (24.7) становятся неприменимыми. В этом случае необходимо проведение более точного расчета величины $\gamma(\mathbf{m})$, в результате которого на месте «острия» мы должны получить закругление, имеющее радиус кривизны порядка D .

В заключение этого параграфа остановимся более подробно на ситуации, когда вклад поверхностной энергии торцов (24.1) является существенным. В общем случае тензор $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$ не является диагональным в плоскости габитуса (x, y). Поэтому $\beta_1 \neq \beta_2$, $\alpha > 0$ и, следовательно, включение имеет форму, вытянутую вдоль оси x — главной оси тензора $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$. Однако в некоторых частных случаях, а именно: когда вектор нормали к плоскости габитуса \mathbf{n}_0 направлен вдоль осей 3-го, 4-го и 6-го порядков, а тензор структурной деформации ε_{ij}^0 остается инвариантным относительно соответствующих преобразований поворота вокруг этих осей, тензор $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$ имеет диагональную форму (это следует из соображений симметрии). Тогда $\beta_1 = \beta_2$ и включение, следовательно, имеет форму кругового диска. В этом случае необходимо учесть анизотропные поправки, вносимые в форму кругового сечения диска анизотропией поверхностного натяжения на торцах включения.

Учет поверхностного натяжения (24.1) не приводит к принципиальным изменениям теории: достаточно во всех выражениях заменить коэффициент линейного натяжения $\delta(\mathbf{m})$ на коэффициент $\delta + D\gamma(\mathbf{m})$. Эта процедура эквивалентна прибавлению энергии

поверхностного натяжения к энергии упругих напряжений (24.6). В зависимости от направления вектора \mathbf{n}_0 эффективная функция линейного натяжения $\tilde{\delta}(\mathbf{m}) = \delta + D\gamma(\mathbf{m})$ будет обладать соответствующей симметрией 3-го, 4-го или 6-го порядка относительно вектора \mathbf{n}_0 . Можно показать, что в этом случае включения будут иметь форму не диска, а более сложных плоских фигур, обладающих соответственно симметрией 3-го, 4-го или 6-го порядка.

Подытоживая результаты, изложенные в предыдущих параграфах, можно видеть, что теория внутренних напряжений позволяет объяснить все многообразие форм когерентных включений, наблюдаемых при структурных исследованиях.

Если справедливо соотношение $\sqrt{r_0/L} \geq 1$, где r_0 — характерная длина, определяемая равенством (23.12), то включения имеют равноосную форму. Если $\sqrt{r_0/L} \ll 1$, то реализуется одна из пластинчатых форм. Последние могут варьироваться в широких пределах. Они определяются упругой анизотропией среды и структурной деформацией ϵ_{ij}^0 . В зависимости от значений параметра анизотропии α пластинчатые включения могут иметь форму диска (многоугольника), вытянутой закругленной или игольчатой пластины.

§ 25. Энергия внутренних напряжений в макроскопически однородном конечном гетерофазном кристалле

Теория внутренних напряжений, развитая в § 21, справедлива для систем включений, находящихся в бесконечной среде. Ниже мы рассмотрим макроскопически однородный конечный гетерофазный кристалл. Для того чтобы определить, что мы имеем в виду под термином «макроскопически однородный гетерофазный кристалл», введем понятие физически малого объема. Назовем физически малым объемом такую область, характерные размеры которой существенно меньше, чем размеры кристалла, но существенно больше, чем размеры выделений. Определенный таким образом физически малый объем содержит достаточно большое число включений, чтобы в пределах его можно было бы произвести усреднение. Последнее позволяет ввести понятие концентрации выделяющейся фазы. Концентрация выделяющейся фазы в точке \mathbf{r} равна объемной доле выделяющейся фазы в физически малом объеме, расположенном в точке \mathbf{r} . Под макроскопически однородным состоянием мы будем понимать состояние, в котором концентрация выделяющейся фазы постоянна по объему кристалла.

В тех случаях, когда суммарный объем, занимаемый частицами выделяющейся фазы, становится соизмеримым с объемом всего кристалла, необходимо принимать во внимание дополнительные эффекты, связанные с конечностью кристалла. Переход к модели конечного кристалла требует изменения краевых условий задачи. Они должны отражать требование отсутствия сил, действующих на его внешние поверхности.

Для того чтобы установить взаимное соответствие между задачами о внутренних напряжениях в конечном и бесконечном кристаллах, удобно начать с рассмотрения ситуации, когда конечный гетерофазный кристалл Σ когерентно связан с бесконечной однофазной матрицей. В этом случае мы приходим к рассмотренной выше задаче о внутренних напряжениях в бесконечной среде. Чтобы вновь вернуться к задаче о внутренних напряжениях в конечном кристалле Σ , произведем следующую последовательность операций:

1) Вырежем кристалл Σ из матрицы и приложим к его поверхности внешние силы, равные тем силам, которые действовали на поверхность кристалла Σ со стороны матрицы до того, как он был вырезан. При этом кристалл Σ , естественно, сохраняется в том же состоянии, в каком он находился, будучи когерентно связанным с матрицей.

2) Снимем с поверхности кристалла Σ приложенные внешние силы, т. е. вернемся к интересующей нас ситуации свободного от внешних напряжений гетерофазного кристалла. Снятие внешних сил можно осуществить в результате приложения к каждому элементу поверхности кристалла Σ дополнительной внешней силы, равной силе, действовавшей на этот элемент поверхности после завершения операции 1, и направленной противоположно ей.

Эти дополнительные силы обычно называют силами изображения. Приложение к поверхности кристалла Σ сил изображения приводит к дополнительной (по сравнению со случаем включения в бесконечной среде) деформации. Для рассматриваемого здесь макроскопически однородного гетерофазного кристалла дополнительная деформация, связанная с силами изображения, также является однородной. Последнее обстоятельство — причина того, что взаимодействие включений через поле сил изображения не зависит от расстояния между ними и поэтому является сколь угодно дальнедействующим. Дальнедействующий характер взаимодействия включений через поле сил изображения был впервые отмечен в работе Зинера [164].

Для количественного описания внутренних напряжений в гетерофазном кристалле будем отсчитывать деформацию $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ от состояния матричной фазы. Представим деформацию ε_{ij} в виде среднего значения $\bar{\varepsilon}_{ij}$ и флюктуирующей части $\delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$:

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}, \quad (25.1)$$

где

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} d^3r, \quad (25.2)$$

а V — объем кристалла. По определению (25.1)

$$\overline{\delta\varepsilon_{ij}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \delta\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) d^3r \equiv 0. \quad (25.3)$$

Точно так же представим функцию формы $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ в виде

$$\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \omega(p) + \delta\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}), \quad (25.4)$$

где

$$\omega(p) = \overline{\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})} = \frac{1}{V} \int_V \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) d^3r = \frac{V_p}{V} \quad (25.5)$$

есть объемная доля фазы p (индекс p нумерует все выделяющиеся фазы, кроме матричной), V_p — суммарный объем, занимаемый p -й фазой. Из (25.4) следует, что

$$\overline{\delta\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})} = \frac{1}{V} \int_V \delta\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) d^3r = 0. \quad (25.6)$$

Характерные длины, на которых меняется неоднородная часть деформации $\delta\epsilon_{ij}(\mathbf{r})$ и неоднородная часть функции формы $\delta\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$, имеют порядок характерного расстояния между включениями. Так как размеры физически малого объема, по определению, существенно больше, чем характерные расстояния между включениями, то мы можем производить усреднение в пределах физически малого объема. В частности, производя усреднение выражения (22.2) для тензора напряжений, получим:

$$\sigma_{ij}^{\text{макр}} = \bar{\sigma}_{ij}(\mathbf{r}) = - \sum_{p=1}^v \mathcal{J}_{ij}^0(p) \omega(p) + \lambda_{ijlm} \bar{\epsilon}_{lm}. \quad (25.7)$$

Отсутствие зависимости от координат \mathbf{r} тензора $\sigma_{ij}^{\text{макр}} = \bar{\sigma}_{ij}(\mathbf{r})$ связано с макроскопической однородностью гетерогенного кристалла ¹⁾. Так как однородный гетерогенный кристалл находится в свободном (макроскопически ненапряженном) состоянии, то, положив в (25.7) $\sigma_{ij}^{\text{макр}} = \bar{\sigma}_{ij}(\mathbf{r}) = 0$, получим уравнение для однородной деформации ϵ_{ij} :

$$\lambda_{ijlm} \bar{\epsilon}_{lm} = \sum_{p=1}^v \mathcal{J}_{ij}^0(p) \omega(p),$$

или, используя выражение (22.3), уравнение

$$\lambda_{ijlm} \bar{\epsilon}_{lm} = \lambda_{ijlm} \sum_{p=1}^v \epsilon_{lm}^0(p) \omega(p),$$

¹⁾ В тех случаях, когда гетерогенный кристалл макроскопически неоднороден, локальная объемная доля фазы p , напряжения $\sigma_{ij}^{\text{макр}} = \bar{\sigma}_{ij}(\mathbf{r})$ и деформации $\bar{\epsilon}_{ij}$ зависят от координат \mathbf{r} . Теория внутренних напряжений $\sigma_{ij}^{\text{макр}}(\mathbf{r})$ в этом случае становится идентичной теории термоупругости (см., например, [161]).

из которого следует соотношение

$$\bar{\varepsilon}_{lm} = \sum_{p=1}^{\nu} \varepsilon_{lm}^0(p) \omega(p), \quad (25.8)$$

аналогичное правилу Вегарда для концентрационного расширения кристаллической решетки. Подставляя (25.1) и (25.4) в (22.15) и учитывая равенства (25.3) и (25.6), получим выражение для упругой энергии:

$$U_{\text{упр}} = \left[\frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \bar{\varepsilon}_{ij} \bar{\varepsilon}_{lm} - \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \omega(p) \bar{\varepsilon}_{ij} \right] V + \\ + \int_V d^3r \left[- \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \delta \varepsilon_{ij} \delta \varepsilon_{lm} \right]. \quad (25.9)$$

Из определения величин $\delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ следует, что они удовлетворяют тождеству

$$\sum_{p=0}^{\nu} \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = 0,$$

из которого можно выразить величину $\delta \tilde{\Theta}_0(\mathbf{r})$, описывающую матрицу:

$$\delta \tilde{\Theta}_0(\mathbf{r}) = - \sum_{p=1}^{\nu} \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}). \quad (25.10)$$

Используя (25.8) в (25.9), получим:

$$U_{\text{упр}} = - \frac{V}{2} \lambda_{ijlm} \sum_{p=1}^{\nu} \varepsilon_{ij}^0(p) \omega(p) \sum_{q=1}^{\nu} \varepsilon_{lm}^0(q) \omega(q) + \\ + \int_V d^3r \left[- \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \delta \varepsilon_{ij} \delta \varepsilon_{lm} \right]. \quad (25.11)$$

Упругая энергия (25.11), по определению, отсчитывалась от энергии недеформированного состояния матричной формы $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \equiv \equiv 0$. Интересующая нас энергия внутренних напряжений, напротив, должна отсчитываться от ненапряженного состояния. Переход от выражения для упругой энергии, отсчитанной от недеформированного состояния, к энергии внутренних напряжений, отсчитанной от ненапряженного состояния $\sigma_{ij}(\mathbf{r}) \equiv 0$, полностью повторяет соответствующий переход от выражения (22.20) к (22.23). В результате для энергии внутренних напряжений получим:

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\nu} \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(p) V_p - \\ - \frac{V}{2} \lambda_{ijlm} \sum_{p=1}^{\nu} \varepsilon_{ij}^0(p) \omega(p) \sum_{q=1}^{\nu} \varepsilon_{lm}^0(q) \omega(q) + U_{\sigma}, \quad (25.12)$$

где

$$U_3 = \int d^3r \left[- \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \delta \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}) \right]. \quad (25.13)$$

Для того чтобы вычислить энергию внутренних напряжений, необходимо подставить в (25.13) деформацию $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$, являющуюся решением уравнения равновесия $\partial \sigma_{ij}(\mathbf{r}) / \partial r_j = 0$. Так как

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}_{lm}}{\partial r_j} = 0, \quad \frac{\partial \bar{\Theta}_p(\mathbf{r})}{\partial r_j} = 0,$$

то уравнение равновесия (22.3а) можно переписать в виде

$$\lambda_{ijlm} \frac{\partial \delta \varepsilon_{lm}(\mathbf{r})}{\partial r_j} = \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \frac{\partial \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})}{\partial r_j}. \quad (25.14)$$

Вводя вектор смещения $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r})$, связанный с неоднородной деформацией $\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ соотношением

$$\delta \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{v}_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right), \quad (25.15)$$

перепишем уравнение равновесия (25.14) в форме

$$\lambda_{ijlm} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_l} \tilde{v}_m(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \frac{\partial \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})}{\partial r_j}. \quad (25.16)$$

Если функции $\tilde{v}_m(\mathbf{r})$ и $\delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ удовлетворяют циклическим краевым условиям, то они могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \\ \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) &= V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta \Theta_p(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (25.17)$$

где $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ и $\delta \Theta_p(\mathbf{k})$ есть фурье-компоненты соответственно функций $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r})$ и $\delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ и выражаются через них с помощью равенств

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int_V \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r, \quad \delta \Theta_p(\mathbf{k}) = \int_V \delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r; \quad (25.18)$$

V — объем всего кристалла. Вектор \mathbf{k} в выражениях (25.17), (25.18) принимает дискретные значения, допустимые циклическими краевыми условиями. Эти значения образуют квазиконтинуум, так как расстояние Δk между соседними точками \mathbf{k} макроскопически мало и имеет порядок $\Delta k \sim V^{-1/3}$. Сумму по квазиконтинууму можно заменить интегралом по \mathbf{k} , если суммируемая функция

медленно изменяется на расстоянии порядка $\Delta k \sim V^{-1/3}$:

$$V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} (\dots) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} (\dots). \quad (25.19)$$

Подставляя (25.17) в (25.16), получим уравнение для фурье-компонент $v(\mathbf{k})$:

$$\lambda_{ijlm} k_j k_l v_m(\mathbf{k}) = -i \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) k_j \delta \vartheta_p(\mathbf{k}). \quad (25.20)$$

Уравнение (25.20) аналогично уравнению (22.7). Совершая те же преобразования, что и в § 22, получим формулу, аналогичную формуле (22.10):

$$v(\mathbf{k}) = -i \hat{G}(\mathbf{k}) \sum_p \hat{\sigma}^0(p) |\mathbf{k}\rangle \delta \vartheta_p(\mathbf{k}). \quad (25.21)$$

Используя далее решение (25.21) уравнения (25.20), вычислим третье слагаемое в выражении (25.12). Вычисления полностью повторяют соответствующие расчеты, приведенные в § 22 (см. формулы (22.15) — (22.21)). Они приводят к выражению

$$U_3 = -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\nu} \sum_{q=1}^{\nu} V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \delta \vartheta_p(\mathbf{k}) \delta \vartheta_q^*(\mathbf{k}), \quad (25.22)$$

где

$$A_{pq}(\mathbf{n}) = \langle \mathbf{n} | \hat{\sigma}^0(p) \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}^0(q) | \mathbf{n} \rangle. \quad (25.23)$$

Так как $\delta \tilde{\vartheta}_p(\mathbf{r}) = \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) - \omega(p)$, то

$$\delta \vartheta_p(\mathbf{k}) = \Theta_p(\mathbf{k}) - \omega(p) \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3 r = \Theta_p(\mathbf{k}) - \omega(p) V \delta_{\mathbf{k}0}. \quad (25.24)$$

Из формул (25.24) следует, что

$$\delta \vartheta_p(\mathbf{k}) = \begin{cases} \Theta_p(\mathbf{k}) & \text{при } \mathbf{k} \neq 0, \\ 0 & \text{при } \mathbf{k} = 0. \end{cases} \quad (25.25)$$

Используя (25.25) в (25.22), получим:

$$U_3 = -\frac{1}{2} \sum_{p,q} V^{-1} \sum'_{\mathbf{k}} A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \Theta_p(\mathbf{k}) \vartheta_q^*(\mathbf{k}). \quad (25.26)$$

Штрих над знаком суммы по \mathbf{k} означает, что из суммы (25.26) исключено слагаемое, отвечающее $\mathbf{k} = 0$. Подставим в выражение (25.26) представление функции $\Theta_p(\mathbf{k})$:

$$\Theta_p(\mathbf{k}) = \sum_p \sum_{\alpha_p=1}^{N_p} \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\alpha_p}), \quad (25.27)$$

где

$$\Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} d^3r \tilde{\Theta}_{\alpha_p}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (25.28)$$

$\tilde{\Theta}_{\alpha_p}(\mathbf{r})$ — функция формы α_p -го включения p -фазы, N_p — число включений p -й фазы, вектор \mathbf{R}_{α_p} определяет положение центра тяжести α_p -го включения (в выражении (25.27) явно учтено взаимное расположение изолированных включений). При этом получим:

$$U_3 = -\frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\alpha_p, \beta_q} V^{-1} \sum_{\mathbf{k}}' A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})}. \quad (25.29)$$

Перепишем выражение (25.29) в тождественной форме, прибавляя и вычитая из него одно и то же слагаемое:

$$\begin{aligned} U_3 = & -\frac{1}{2} \sum_{p,q} \delta_{pq} \sum_{\alpha_p, \beta_q} Q(\alpha_p) \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}' \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})} - \\ & -\frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\alpha_p, \beta_q} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}' \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})}, \end{aligned} \quad (25.30)$$

где

$$\begin{aligned} Q(\alpha_p) = & \frac{1}{V(\alpha_p)} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}' A_{pp} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k})|^2 = \\ = & \frac{1}{V(\alpha_p)} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A_{pp} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k})|^2; \end{aligned} \quad (25.31)$$

$V(\alpha_p)$ — объем α_p -го включения, δ_{pq} — символ Кронекера. Первое слагаемое в (25.30) можно легко преобразовать к более простому виду, используя для этой цели два тождества. Одно из них —

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})} = V(\alpha_p) \delta_{\alpha_p \beta_q} \quad (25.32)$$

— может быть получено способом, аналогичным тому, который был использован при выводе тождества (22.24). Второе тождество —

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})} = V(\alpha_p) \delta_{\alpha_p \beta_q} - \frac{V(\alpha_p) V(\beta_q)}{V}; \quad (25.33)$$

оно является следствием первого и получается в результате вычитания из левой и правой частей (25.32) одного и того же слагаемого, отвечающего $\mathbf{k} = 0$. Это слагаемое, по определению функции $\Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k})$, равно

$$\frac{1}{V} \Theta_{\alpha_p}(0) \Theta_{\beta_q}^*(0) = \frac{V(\alpha_p) V(\beta_q)}{V}. \quad (25.34)$$

Подставим в первое слагаемое (25.30) выражение (25.33). В результате получим:

$$U_3 = -\frac{1}{2} \sum_p \sum_{\alpha_p} Q(\alpha_p) V(\alpha_p) + \frac{1}{2V} \sum_{p,q} \delta_{pq} \sum_{\alpha_p, \beta_q} Q(\alpha_p) V(\alpha_p) V(\beta_q) - \\ - \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\alpha_p, \beta_q} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})}. \quad (25.35)$$

Выражение (25.35) можно упростить, используя следующие определения:

$$\sum_{\beta_q} V(\beta_q) = V_q, \quad \frac{1}{V_p} \sum_{\alpha_p} Q(\alpha_p) \frac{V(\alpha_p)}{V_p} = Q_p. \quad (25.36)$$

Используя (25.36) в (25.35), получим:

$$U_3 = -\frac{V}{2} \sum_p Q_p \omega(p) + \frac{V}{2} \sum_{p,q} \delta_{pq} \omega(p) \omega(q) Q_p - \\ - \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\alpha_p, \beta_q} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})}. \quad (25.37)$$

Подставляя (25.37) в выражение (25.12), имеем:

$$E_\sigma = E_{\sigma_0} - \frac{V}{2} \sum_{p,q} [\lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(q) - Q_p \delta_{pq}] \omega(p) \omega(q) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \sum_{\alpha_p, \beta_q} \tilde{V}_{\alpha_p \beta_q}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q}), \quad (25.38)$$

где

$$E_{\sigma_0} = \frac{V}{2} \sum_{p=1}^{\nu} [\lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{lm}^0(p) - Q_p] \omega(p) \quad (25.39)$$

есть энергия внутренних напряжений, пропорциональная объемам выделяющихся фаз и, следовательно, не описывающая взаимодействие между структурными составляющими гетерофазного состояния ¹⁾. Величины

$$\tilde{V}_{\alpha_p \beta_q}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q}) = \\ = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})} = \\ = - \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\alpha_p} - \mathbf{R}_{\beta_q})} \quad (25.40)$$

¹⁾ Интересно отметить, что выражение (25.38) аналогично выражению (38.26), полученному в гл. VII для упругой энергии кристалла, содержащего примесные атомы.

есть потенциалы парного взаимодействия α_p -го и β_q -го включений, находящихся на расстоянии $R_{\alpha_p} - R_{\beta_q}$ друг от друга. Воспользовавшись правилом перехода от суммы по квазиконтинууму к интегралу, перепишем (25.40) в форме

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\alpha_p \beta_q}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \\ = - \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}. \end{aligned} \quad (25.41)$$

Из выражения (25.41) непосредственно следует, что величина

$$V_{\alpha_p \beta_q}(\mathbf{k}) = - \left[A_{pq} \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha_p) \delta_{pq} \right] \Theta_{\alpha_p}(\mathbf{k}) \Theta_{\beta_q}^*(\mathbf{k}) \quad (25.42)$$

есть фурье-образ потенциала парного взаимодействия α_p -го и β_q -го включений, обусловленного интерференцией связанных с ними полей внутренних напряжений.

Таким образом, мы приходим к выводу, что второе слагаемое в (25.38) описывает взаимодействие структурных составляющих гетерофазного кристалла, не зависящее от расстояния между ними. Это взаимодействие существует только в конечных кристаллах и связано с полями сил изображения. Третье слагаемое в (25.38) описывает парное взаимодействие, зависящее от расстояния между включениями.

Рассмотрим теперь важный частный случай двухфазной системы ($\nu = 1$). Для двухфазной системы выражение для энергии внутренних напряжений (25.38) имеет вид

$$\begin{aligned} E_\sigma = \frac{V}{2} [\lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{lm}^0 - Q] \omega (1 - \omega) - \\ - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[A \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) - Q(\alpha) \right] \Theta_\alpha(\mathbf{k}) \Theta_\beta^*(\mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)], \end{aligned} \quad (25.43)$$

где

$$A(\mathbf{n}) = n_i \sigma_{ij}^0 \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \sigma_{lm}^0 n_m = \langle \mathbf{n} | \hat{\sigma}_0 \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle, \quad (25.44)$$

$$Q(\alpha) = \frac{1}{V(\alpha)} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} A \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\Theta_\alpha(\mathbf{k})|^2; \quad (25.45)$$

ε_{ij}^0 — структурная деформация, определяющая перестройку решетки матрицы в свободном от напряжений состоянии, $\sigma_{ij}^0 = \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}^0$, ω — объемная доля выделяющейся фазы.

В частном случае упруго-изотропной среды, при $\varepsilon_{ij}^0 = \varepsilon_0 \delta_{ij}$ (структурная деформация — чистая дилатация), функция $A(\mathbf{k}/k)$, которая не зависит от вектора \mathbf{k} , есть константа:

$$A \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) = A_0 = \text{const}. \quad (25.46)$$

Подставляя (25.46) в (25.45) и используя (22.24), получим:

$$Q(\alpha) = \frac{1}{V(\alpha)} \int A_0 |\Theta_\alpha(\mathbf{k})|^2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = A_0. \quad (25.47)$$

Из соотношения (25.47) следует, что третье слагаемое в (25.43), которое описывает взаимодействие включений, зависящее от их конфигураций, равно нулю. Это означает, что в рассматриваемом частном случае взаимодействие между включениями определяется только эффектом изображения. При этом полная упругая энергия системы включений равна

$$E_\sigma = \frac{1}{2} V [\lambda_{ijlm} \varepsilon_0^2 \delta_{ij} \delta_{lm} - A_0] \omega (1 - \omega). \quad (25.48)$$

§ 26. Зоны Гинье—Престона и когерентные выделения новой фазы

Рентгеновские и электронномикроскопические исследования пересыщенных твердых растворов показали, что во многих случаях на начальных этапах распада возникает так называемая стадия зон Гинье — Престона [165—167]. Зоны Гинье — Престона представляют собой мельчайшие сегрегации состава, образующиеся в результате перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки однородного твердого раствора. При нагреве или при длительном отпуске зоны Гинье — Престона исчезают и их место занимают выделения стабильной или промежуточной метастабильной фазы.

Тщательные рентгеновские и электронномикроскопические исследования показали, что зоны могут иметь как равноосную (сферические зоны в сплавах Cu — Co, Al — Zn, Al — Ag и т. д.), так и пластинчатую форму (пластинчатые зоны в сплавах Al — Cu). Равноосные зоны возникают в тех случаях, когда различия в атомных диаметрах достаточно малы (примерно меньше 3%) и поэтому образование зон не сопровождается упругими искажениями кристаллической решетки. Пластинчатые зоны возникают в противоположных случаях, когда различия в атомных диаметрах компонентов достаточно велики. Последнее, в частности, имеет место в наиболее детально изученном сплаве Al — 2 ат. % Cu, в котором различие в атомных диаметрах компонентов составляет 12%. Пластинчатые зоны в этом сплаве, обогащенные атомами Cu, расположены по плоскостям {100} кубической матрицы. По различным оценкам, их толщина составляет несколько межатомных расстояний.

Согласно Гинье [167], зоны нельзя рассматривать как дисперсные включения новой фазы. Причины этого, по мнению Гинье, заключаются в том, что они не имеют четко выраженной собственной решетки и точных границ, т. е. при переходе от матрицы к внутренним частям зоны ее структура изменяется непрерывным образом,

Эта аргументация не может считаться достаточно убедительной, в первую очередь потому, что непрерывный переход решетки матрицы в решетку зоны является характерным и для любого когерентного включения (см. рис. 38, *a* и определение когерентного сопряжения в § 21). Если же когерентное включение представляет собой достаточно тонкую пластину, то отличие его решетки от решетки матрицы становится ненаблюдаемым. Однако самые убедительные аргументы против интерпретации зонной стадии как особого неоднородного состояния твердого раствора дает термодинамика фазовых превращений (см. [163], стр. 167). Согласно термодинамике, единственной альтернативой концентрационным сегрегациям, представляющим собой выделения или зародыши новой фазы (стабильной или нестабильной), являются флюктуации состава. Последние, по определению, имеют конечное время жизни. Они рассасываются за время, соизмеримое с временем их образования. Твердый раствор с такими флюктуациями является однородным в обычном смысле этого слова. Флюктуации в нем проявляются как корреляционные эффекты ближнего расслоения, имеющие место в однофазном состоянии.

Таким образом, в настоящее время мы, по-видимому, не имеем серьезных оснований к тому, чтобы рассматривать зоны Гинье — Престона как сегрегации особого типа, отличные от обычных когерентных выделений новой фазы, возникающих при изоструктурном распаде однородного твердого раствора. Основное отличие между зонной стадией и обычным гетерофазным состоянием, по-видимому, заключается в том, что в большинстве случаев зонная стадия обусловлена изоструктурным распадом, развивающимся в соответствии с метастабильной диаграммой равновесия (обычный распад, как правило, развивается в соответствии со стабильной диаграммой равновесия). В работах [168—172], в частности, было показано, что результаты рентгеноструктурного анализа зонной стадии сплавов Al — Zn, Al — Ag лучше всего могут быть интерпретированы на основе диаграмм метастабильного равновесия (рис. 44).

Результаты, полученные в § 22, позволяют провести теоретический анализ структуры зон Гинье — Престона, которые мы будем рассматривать как когерентные выделения новой фазы в кубической матрице при изоструктурном распаде (расслоении). В последнем случае выделения новой фазы в ненапряженном состоянии также являются кубическими. Они имеют параметр кристаллической решетки, отличный от параметра матрицы. Структурная деформация такого фазового превращения есть чистая дилатация:

$$\varepsilon_{ij}^0 = \varepsilon_0 \delta_{ij} = \frac{da}{a dc} (c_{\text{выд}} - c_{\text{матр}}) \delta_{ij}, \quad (26.1)$$

где $da / a dc$ — концентрационный коэффициент линейного расширения кристаллической решетки, $c_{\text{выд}}$ и $c_{\text{матр}}$ — составы фаз выделения и матрицы.

В § 23 показано, что когерентные выделения являются равноосными, если

$$(r_0/L)^{1/2} \sim 1, \quad (26.2)$$

где L — характерный размер (радиус) выделений, r_0 — материальная константа, имеющая порядок (см. (23.12а))

$$r_0 \sim \sqrt{\rho/\lambda \epsilon_0^2}; \quad (26.3)$$

здесь γ — коэффициент поверхностного натяжения на межфазной

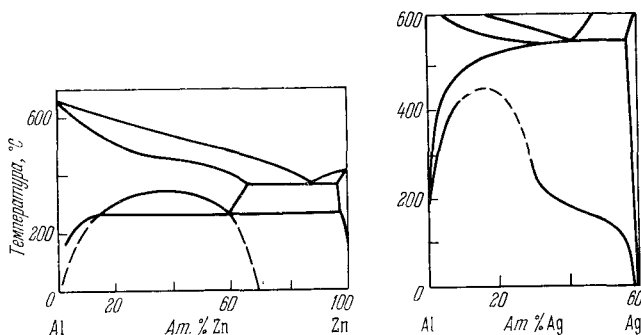


Рис. 44. Диаграммы равновесия Al — Zn и Al — Ag. Пунктиром обозначена линия метастабильного равновесия.

границе, λ — характерный модуль упругости. В противоположном случае, когда

$$(r_0/L)^{1/2} \ll 1, \quad (26.4)$$

выделения являются пластинчатыми. Наблюдаемые характерные размеры зон составляют $\sim 10^{-6}$ см. Поэтому из (26.2), (26.4) и определения (26.3) следует, что образование сферических зон следует ожидать при малых значениях

$$\epsilon_0 \sim \frac{da}{dc} \approx \frac{r_A - r_B}{r_A},$$

где r_A и r_B — атомные радиусы обоих компонентов, и, наоборот, можно ожидать образование пластинчатых зон при сравнительно больших значениях ϵ_0 . Этот вывод прекрасно согласуется с тем известным фактом, что зоны Гинье — Престона имеют сферическую форму для сплавов Al — Zn, Al — Ag и пластинчатую форму для сплавов Al — Cu.

Принимая, что упругие свойства алюминиевых сплавов близки к свойствам чистого алюминия, имеем:

$$\begin{aligned} c_{11} &\approx 1,68 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3, & c_{12} &\approx 0,67 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3, \\ c_{44} &\approx 0,282 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3; & & \\ \Delta &= (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})/c_{44} \approx -0,42. \end{aligned} \quad (26.5)$$

Как было показано в § 23, пластинчатые выделения располагаются по плоскостям матрицы, нормальным к векторам \mathbf{n}_0 , обеспечивающим минимальное значение функции $B(\mathbf{n})$ (23.2). Для рассматриваемого здесь случая деформации ε_{ij}^0 , имеющей вид (26.1), функция $B(\mathbf{n})$ имеет вид

$$B(\mathbf{n}) = \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}^0 \varepsilon_{lm}^0 - n_i \sigma_{ij}^0 \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \sigma_{lm}^0 n_m = \\ = (c_{11} + 2c_{12}) \varepsilon_0^2 - (c_{11} + 2c_{12})^2 \varepsilon_0^2 n_i \Omega_{ij}(\mathbf{n}) n_j \quad (26.6)$$

(напоминаем, что в кубическом кристалле $\lambda_{1111} = \lambda_{2222} = \lambda_{3333} = c_{11}$; $\lambda_{1122} = \lambda_{1133} = \lambda_{2233} = c_{12}$; $\lambda_{1212} = \lambda_{1313} = \lambda_{2323} = c_{44}$; остальные значения тензора λ_{ijklm} равны нулю). Компоненты тензора $\Omega_{ij}(\mathbf{n})$ в кубической решетке, как, например, показано в [173], равны

$$\Omega_{11}(\mathbf{n}) = \frac{c_{11} - (c_{11} - c_{44}) n_1^2 + \Delta \cdot (c_{11} + c_{12}) n_2^2 n_3^2}{c_{44} D(\mathbf{n})}, \quad (26.7)$$

$$\Omega_{12}(\mathbf{n}) = - \frac{(c_{12} + c_{44})(1 + \Delta \cdot n_3^2) n_1 n_2}{c_{44} D(\mathbf{n})},$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k = (n_1, n_2, n_3)$;

$$D(\mathbf{n}) = c_{11} + \Delta \cdot (c_{11} + c_{12})(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) + \\ + \Delta^2 (c_{11} + 2c_{12} + c_{44}) n_1^2 n_2^2 n_3^2.$$

Остальные компоненты симметричного тензора $\Omega_{ij}(\mathbf{n})$ могут быть получены из (26.7) в результате циклической перестановки декартовых индексов. Подставляя значения тензора (26.7) в (26.6), получим:

$$B(\mathbf{n}) = \varepsilon_0^2 (c_{11} + 2c_{12}) \left[1 - (c_{11} + 2c_{12}) \times \right. \\ \left. \times \frac{1 + 2\Delta \cdot (n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) + 3\Delta^2 n_1^2 n_2^2 n_3^2}{D(\mathbf{n})} \right]. \quad (26.8)$$

При $\Delta < 0$ функция $B(\mathbf{n})$ принимает минимальное значение, равное

$$\varepsilon_0^2 (c_{11} + 2c_{12}) \left[1 - \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right]$$

для $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 = \langle 100 \rangle$. Таким образом, зоны Гинье — Престона в сплавах Al — Cu, для которых $\Delta \approx -0,418 < 0$, будут располагаться по плоскостям матрицы $\{100\}$, что полностью согласуется с результатами рентгеновских и электронномикроскопических экспериментов.

В § 23 показано, что кристаллическая решетка пластинчатых когерентных выделений оказывается однородно деформированной таким образом, что в плоскости сопряжения фаз она совпадает с кристаллической решеткой матрицы. Тензор дисторсии, который

определяет смещение атомов из положений, занимаемых ими до фазового превращения, выражается соотношением (23.14). Для случая, когда тензор структурной деформации ε_{ij}^0 имеет вид (26.1), вектор $S(\mathbf{n}_0)$ в выражении (23.20) можно представить в форме

$$S_i(\mathbf{n}_0) = \Omega_{ij}(\mathbf{n}_0) \sigma_{jl}^0 n_l^0 = (c_{11} + 2c_{12}) \varepsilon_0 \Omega_{ij}(\mathbf{n}_0) n_j^0. \quad (26.9)$$

Из (26.7) следует, что для $\mathbf{n}_0 \parallel [001]$ тензор $\Omega_{ij}(\mathbf{n}_0)$ имеет вид

$$\Omega_{ij}(\mathbf{n}_0) = \begin{pmatrix} 1/c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 1/c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 1/c_{11} \end{pmatrix}_{\mathbf{n}_0=(0,0,1)}. \quad (26.10)$$

Из (26.9) и (26.10) следует, что вектор $S(\mathbf{n}_0)$ можно представить в форме

$$S(\mathbf{n}_0) = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_0 \mathbf{n}_0 = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_0 \cdot (0, 0, 1). \quad (26.11)$$

Подставляя (26.11) в (23.14), получим:

$$u_{i,j}^0 = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{\mathbf{n}_0=(0,0,1)}. \quad (26.12)$$

Из (27.12) следует, что дисторсия включения в плоскости его габитуса (001) равна нулю и равна

$$\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_0$$

в направлении $[001]$, перпендикулярном к плоскости габитуса. Таким образом, пластинчатое включение кубической фазы становится слабо тетрагональным в результате упругой деформации, связанной с когерентным сопряжением фаз. Величина тетрагональности равна

$$\frac{c}{a} = 1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_0. \quad (26.13)$$

Используя в выражении (26.13) численные значения (26.5) и оценки

$$\varepsilon_0 = \frac{da}{a dc} \approx \frac{r_{\text{Cu}} - r_{\text{Al}}}{r_{\text{Al}}} \approx \frac{2,56 - 2,86}{2,86} = -0,10,$$

$c_{\text{выд}} \approx 0,6$ [174], $c_{\text{матр}} \approx 0$, получим: $c/a \approx 0,90$.

В работе [174] было показано, что зоны Гинье — Престона в Al — Cu состоят из трех плоскостей (001), обогащенных атомами Cu. При этом две крайние плоскости смещены по направлению к средней на расстояние 0,2 Å. Величина смещения плоскостей (001) в зоне Гинье — Престона может быть независимо вычислена с помощью выражения (26.12) для тензора упругой дисторсии. Для этого необходимо учесть, что расстояние между двумя соседними

плоскостями (001) составляет $a_{Al}/2$. В результате получим:

$$u = n_i^0 u_{ij}^0 n_j^0 \frac{a_{Al}}{2} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon^0 \frac{a_{Al}}{2} = -0,10 \cdot \frac{4,04}{2} = -0,20 \text{ \AA}. \quad (26.14)$$

Последняя цифра находится в полном согласии с результатами измерений в [174].

Так как толщина зон составляет всего несколько межатомных расстояний, то рефлексы выделений представляют собой стержни в обратном пространстве матрицы, длина которых $\sim 1/D$ соизмерима с основными векторами обратной решетки матрицы. Направление этих стержней перпендикулярно к плоскости пластины, т. е. совпадает с направлениями типа $\langle 100 \rangle$. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей неоднородно распределена вдоль этих стержней. Она имеет максимум в середине каждого стержня в точках обратного пространства, отвечающих параметрам тетрагональной решетки выделения

$$a = a_{Al}, \quad c = a_{Al} \left(1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon^0 \right) = a_{Al} \cdot 0,90. \quad (26.15)$$

Так как тетрагональная деформация мала, то центры стержней незначительно смещены относительно положений рефлексов матрицы в сторону больших углов ($c < a_{Al}$). Это смещение приводит к асимметрии в их расположении относительно узлов обратной решетки матрицы. Такое распределение интенсивностей совпадает с тем, которое наблюдалось при рентгеновских исследованиях зон Гинье — Престона (см., например, [175]). Следует, однако, иметь в виду, что анализ распределения интенсивностей, проведенный выше, носит качественный характер. Строго говоря, он справедлив лишь в том случае, если смещения, связанные с однородной дисторсией u_{ij}^0 , существенно больше, чем межплоскостное расстояние $d_{H_1H_2H_3}$, отвечающее исследуемому рефлексу, т. е. если

$$\frac{u}{d_{H_1H_2H_3}} = \frac{n_i^0 u_{ij}^0 n_j^0 D}{d_{H_1H_2H_3}} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon^0 \frac{D}{d_{H_1H_2H_3}} \gg 1. \quad (26.16)$$

Условие (26.16) эквивалентно предположению, что рефлексы выделения и матрицы не перекрываются в обратном пространстве, т. е. размер стержнеобразного рефлекса выделения, имеющий порядок $\sim 1/D$, существенно меньше тетрагонального смещения рефлекса выделения относительно рефлекса матрицы, равного

$$u^* = n_i^0 u_{ij}^0 n_j^0 H_{HKL} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon^0 \frac{1}{d_{H_1H_2H_3}}$$

(\mathbf{H} — вектор обратной решетки ($H_1H_2H_3$)). В этом случае все выделения рассеивают рентгеновские лучи независимо от матрицы. Подставляя численные значения параметров для сплава Al — Cu в (26.16), получим необходимое условие разрешения отражений

от зон:

$$0,11 \frac{D}{d_{H_1H_2H_3}} \gg 1. \quad (26.17)$$

Условие (26.17) выполняется для зон, имеющих толщину более чем в десяток межатомных расстояний. В противоположном случае более тонких зон, когда знак неравенства (26.17) меняется на противоположный, включения и матрица рассеивают рентгеновское излучение когерентным образом. Интенсивность рассеяния при этом может быть определена с помощью теории, излагаемой в § 27.

Интересно отметить, что знак неравенства в соотношениях (26.16) и (26.17) зависит от индексов $(H_1H_2H_3)$ рефлексов. Так, например, легко представить себе ситуацию, когда для рефлексов с малыми индексами $(H_1H_2H_3)$ имеет место противоположное неравенство:

$$\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \epsilon_0 \frac{D}{d_{H_1H_2H_3}} \ll 1. \quad (26.18)$$

Длительные выдержки при температурах выше 100°C приводят к исчезновению зон. Вместо них появляются рефлексы θ'' -фазы. Выделения θ'' -фазы представляют собой пластинки толщиной $\approx 20 \text{ \AA}$ и диаметром $\approx 400 \text{ \AA}$, расположенные по плоскостям типа (100). Структурные исследования [176] показали, что θ'' -фаза представляет собой тетрагональную фазу, параметры решетки которой равны

$$c_{\theta''} = 7,7 \text{ \AA}, \quad a_{\theta''} = a_{\text{Al}}.$$

Ориентационные соотношения между решетками θ'' -фазы и матрицы:

$$\{100\}_{\theta''} \parallel \{100\}_{\text{матр.}}$$

Выводы, полученные выше для зон Гинье — Престона в сплавах Al — Cu, остаются справедливыми и по отношению к выделению θ'' -фазы. Тот факт, что $a_{\theta''} = a_{\text{Al}}$ (сравните с (26.15)), свидетельствует о том, что выделения θ'' когерентно связаны с матрицей по плоскости (001). Как было показано выше, при когерентном сопряжении все линейные размеры в плоскости сопряжения выделения равны соответствующим линейным размерам в плоскости сопряжения матрицы. В частности, равны друг другу межатомные расстояния $a_{\theta''}$ и a_{Al} .

Выделения промежуточной фазы θ' , сменяющей выделения θ'' -фазы в системе Al — Cu, имеют гранецентрированную тетрагональную решетку с параметрами [177]

$$a_{\theta'} = b_{\theta'} = a_{\text{Al}} = 4,04 \text{ \AA}, \quad c_{\theta'} = 5,8 \text{ \AA}.$$

Равенство параметров $a_{\theta'}$ и $b_{\theta'}$ параметру решетки матрицы a_{Al} свидетельствует (так же как и в случае θ'' -фазы) о том, что выделе-

ния θ' -фазы являются когерентными и имеют форму пластин, расположенных по плоскостям типа $\{100\}$. Этот вывод подтверждается результатами электронномикроскопических исследований.

Следует подчеркнуть, что точное равенство параметров решетки выделения и матрицы всегда свидетельствует о пластинчатой форме выделений и о когерентном характере сопряжения фаз. Из равенства параметров решеток включения и матрицы можно сделать определенные выводы о габитусе когерентного включения. В самом деле, если две неколлинеарные элементарные трансляции (два параметра решетки) выделения и матрицы соответственно равны друг другу, то это означает, что плоскость габитуса содержит в себе обе эти трансляции. Последнее однозначно определяет индексы плоскости габитуса.

Так, например, тетрагональные выделения α'' -фазы Fe_8N в α твердом растворе $\alpha\text{Fe} \sim 0,1$ вес. % N имеют следующие параметры решетки [5]:

$$c_{\alpha''} = 6,29 \text{ \AA}, \quad a_{\alpha''} = 2a_{\alpha\text{Fe}}.$$

Равенство $a_{\alpha''} = 2a_{\alpha\text{Fe}}$ означает, что трансляции α'' -фазы в направлениях $[100]_{\alpha''}$ и $[010]_{\alpha''}$ удовлетворяют следующим условиям:

$$|a_{\alpha''}([100]_{\alpha''})| = |a_{\alpha''}([010]_{\alpha''})| = a_{\alpha''} = 2a_{\alpha\text{Fe}}. \quad (26.19)$$

Равенства (26.19) возможны лишь в том случае, если

$$a_{\alpha''}([100]_{\alpha''}) = 2a_{\alpha\text{Fe}}([100]_{\alpha\text{Fe}}), \quad a_{\alpha''}([010]_{\alpha''}) = 2a_{\alpha\text{Fe}}([010]_{\alpha\text{Fe}}),$$

т. е. если оба параметра $a_{\alpha''}$ лежат в направлениях $[100]$ и $[010]$ решетки αFe . Существует только одна плоскость, $(001)_{\alpha\text{Fe}}$, которая содержит обе эти трансляции. Эта плоскость и является плоскостью габитуса. Электронномикроскопические исследования морфологии гетерофазного сплава $\alpha\text{Fe} - \text{N}$ подтверждают вывод о том, что выделения α'' -фазы являются пластинами, расположенными по плоскостям типа $(001)_{\alpha\text{Fe}}$ [178, 179].

Другим примером могут служить выделения промежуточной η' -фазы в сплавах Al — Zn — Mg. В [180] было показано, что при низкотемпературном старении η' -фаза обладает гексагональной структурой с параметрами

$$a_{\eta'} = 4,96 \text{ \AA}, \quad c_{\eta'} = 8,68 \text{ \AA}.$$

Можно убедиться в том, что

$$a_{\eta'} = a_{\text{матр}} \sqrt[3]{\frac{3}{2}} \approx a_{\text{Al}} \sqrt[3]{\frac{3}{2}}. \quad (26.20)$$

Так как η' имеет гексагональную решетку, то из (26.20) следует, что $a_{\eta'}$ совпадает по величине с двумя трансляциями типа $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$ ГЦК решетки матрицы, расположенными под углом 120° друг

к другу. Две такие трансляции всегда находятся в плоскости типа (111) ГЦК решетки матрицы. Следовательно, выделения η' -фазы представляют собой пластинки, расположенные по плоскостям типа (111) матрицы и когерентно связанные с ними.

§ 27. Дифракция рентгеновских лучей и электронов на кристаллах, содержащих когерентные выделения

Искажения кристаллической решетки, вызванные когерентными выделениями новой фазы, приводят к диффузному рассеянию рентгеновских лучей и электронов, распределенному в непосредственной близости от узлов обратной решетки. Теоретические результаты, полученные в предыдущих параграфах, позволяют получить простые выражения для распределения интенсивностей диффузного рассеяния на картинах дифракции, справедливые в рамках кинематического приближения. Первые результаты такого рода были опубликованы в работе Хуанга [181]. В ней рассматривалось диффузное рассеяние, обусловленное точечным дефектом — дилатационным центром в упруго-изотропной среде. Более общие результаты были получены в [182], где учитывалась упругая анизотропия среды, и в [183, 184], где принималась во внимание произвольная геометрия перестройки кристаллической решетки при фазовом превращении и конечные размеры включений.

В § 2 было показано, что интенсивность упругого рассеяния монохроматического излучения неидеальным кристаллом имеет вид (2.41). Ниже мы рассмотрим приложение формулы (2.41) к интересующему нас частному случаю рассеяния рентгеновских лучей кристаллом с когерентным включением новой фазы. В этой системе рассеивающая способность одного узла неискаженной решетки $\varphi_0(\mathbf{r})$ будет иметь вид

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \bar{f}_1 \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) + \bar{f}_2 (1 - \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r})), \quad (27.1)$$

где \bar{f}_1 и \bar{f}_2 — средние атомные факторы включения и матрицы соответственно, $\tilde{\Theta}_1(\mathbf{r})$ — функция формы включения. Из (27.1) следует, что

$$\Delta\varphi_0(\mathbf{r}) = (\bar{f}_1 - \bar{f}_2) \Delta\tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}), \quad (27.2)$$

где

$$\Delta\tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) = \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) - \frac{1}{V} \int d^3r \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) = \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) - \frac{V_1}{V}, \quad (27.3)$$

V — объем кристалла, V_1 — объем включения. Так как

$$\Delta\tilde{\varphi}_0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Delta\varphi_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (27.4)$$

получим:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\varphi}_0(\mathbf{k}) &= (\bar{f}_1 - \bar{f}_2) \sum_{\mathbf{r}} \Delta\tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \\ &= (\bar{f}_1 - \bar{f}_2) \sum_{\mathbf{r}} \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{V_1}{V} (\bar{f}_1 - \bar{f}_2) \sum_{\mathbf{r}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (27.5)$$

При $\mathbf{k} \neq 0$ второе слагаемое в правой части (27.5) равно нулю, поэтому при $\mathbf{k} \neq 0$ имеем:

$$\Delta \tilde{\varphi}_0(\mathbf{k}) = (\bar{f}_1 - \bar{f}_2) \sum_{\mathbf{r}} \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (27.6)$$

С точностью до поправок, имеющих порядок $a/L \ll 1$, где a — параметр решетки, L — характерный размер включения, сумму в (27.6) можно заменить интегралом. Тогда

$$\Delta \tilde{\varphi}_0(\mathbf{k}) = (\bar{f}_1 - \bar{f}_2) \int \frac{d^3r}{v} \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{(\bar{f}_1 - \bar{f}_2)}{v} \Theta(\mathbf{k}), \quad (27.7)$$

где $\Theta(\mathbf{k})$ — фурье-образ функции $\tilde{\Theta}_1(\mathbf{r})$, v — объем элементарной ячейки. Аналогично этому сумму (2.43) можно также представить в виде интеграла:

$$v(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \approx \int \frac{d^3r}{v} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (27.8)$$

Принимая во внимание определение фурье-образа смещения (22.8), можно переписать выражение (27.8) в форме

$$v(\mathbf{k}) = \frac{1}{v} \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}). \quad (27.9)$$

Из (22.10) следует, что

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}) = -i\hat{G}(\mathbf{k})\hat{\sigma}_0|\mathbf{k}\rangle \Theta(\mathbf{k}). \quad (27.10)$$

Подставляя (27.10) в (27.9), получим:

$$v(\mathbf{k}) = -i\hat{G}(\mathbf{k})\hat{\sigma}_0|\mathbf{k}\rangle \frac{\Theta(\mathbf{k})}{v}. \quad (27.11)$$

Используя (22.14), перепишем (27.11) в виде

$$v(\mathbf{k}) = \frac{-i\hat{\Omega}(\mathbf{n})\hat{\sigma}_0|\mathbf{n}\rangle}{k} \frac{\Theta(\mathbf{k})}{v}, \quad (27.12)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$. Из определения (27.4) следует, что

$$\bar{\varphi}_0 = \bar{f}_1 \langle \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) \rangle + \bar{f}_2 (1 - \langle \tilde{\Theta}_1(\mathbf{r}) \rangle) = \bar{f}_1 \frac{V_1}{V} + \bar{f}_2 \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \approx \bar{f} \quad (27.13)$$

есть средний атомный фактор гетерогенного кристалла. Подставляя (27.7), (27.12) и (27.13) в (2.41), получим окончательное выражение для интенсивности диффузного рассеяния:

$$I(\mathbf{q}) = |\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})|^2 \frac{|\Theta(\mathbf{k})|^2}{v^2}, \quad (27.14)$$

где

$$\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \bar{f} \frac{\langle \mathbf{q} | \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle}{k} + \bar{f}_1 - \bar{f}_2, \quad (27.15a)$$

или в компонентах

$$\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \bar{f} \frac{g_{ij} \Omega_{ij}(\mathbf{n}) \sigma_{jl}^0 n_l}{k} + \bar{f} - \bar{f}_2; \quad (27.15b)$$

$\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ есть эффективный «атомный» фактор, включающий в себя эффект статических искажений. Функция

$$\frac{|\Theta(\mathbf{k})|^2}{v^2} = \left| \int_{V_1} \frac{d^3r}{v} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right|^2 \approx \left| \sum_{\mathbf{r} \in V_1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right|^2 \quad (27.16)$$

— так называемая интерференционная функция Лауэ, описывающая размытие узла обратной решетки, связанное с конечностью рассеивающего кристалла. В случае включения, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда, интерференционная функция Лауэ имеет вид

$$\frac{|\Theta(\mathbf{k})|^2}{v^2} = \left(\frac{V_1}{v} \right)^2 \frac{\sin^2 \frac{k_x L_1}{2}}{\left(\frac{k_x L_1}{2} \right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{k_y L_2}{2}}{\left(\frac{k_y L_2}{2} \right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{k_z L_3}{2}}{\left(\frac{k_z L_3}{2} \right)^2}, \quad (27.17)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$; направление осей в декартовой системе координат совпадает с направлениями ребер параллелепипеда; L_1, L_2, L_3 — размеры сторон параллелепипеда. В случае сферического включения

$$\frac{|\Theta(\mathbf{k})|^2}{v^2} = \left(\frac{V_1}{v} \right)^2 \left[3 \frac{\sin kR - kR \cos kR}{(kR)^3} \right]^2. \quad (27.18)$$

В случае включения, имеющего форму эллипсоида, главные оси которого совпадают с осями декартовой системы координат,

$$\frac{|\Theta(\mathbf{k})|^2}{v^2} = \left(\frac{V_1}{v} \right)^2 \left[3 \frac{\sin \xi - \xi \cos \xi}{\xi^3} \right]^2, \quad (27.19)$$

где $\xi = \sqrt{k_x^2 R_1^2 + k_y^2 R_2^2 + k_z^2 R_3^2}$, R_1, R_2, R_3 — главные полуоси эллипсоида.

Первое слагаемое в эффективной амплитуде атомного рассеяния $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ (27.15) связано с эффектом упругих искажений, инцизируемых фазовым превращением. Оно определяется упругой анизотропией кристалла и геометрией перестройки кристаллической решетки. Слагаемое $f_1 - f_2$ есть разность атомных факторов рассеяния включения и матрицы, фигурирующая в выражении для интенсивности рассеяния в отсутствие внутренних напряжений.

Интересно отметить, что учет внутренних напряжений приводит к асимметрии распределения интенсивности относительно узла обратной решетки (относительно точки $\mathbf{k} = 0$). В этом можно убедиться, построив график $|\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})|^2$ как функцию k при заданном направлении $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$. Функция $|\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})|^2$, как это следует из определения (27.15), обладает анизотропией относительно направления \mathbf{n} . Из выражения (27.14) можно видеть, что фактор $|\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})|^2$ модулирует распределение интенсивностей внутри узла обратной решетки, которое определяется интерференционной функцией Лауэ (27.16). Последнее означает, что упругие искаже-

ния, обусловленные когерентным включением новой фазы, не могут привести к увеличению размытия узла его обратной решетки. Они могут вызвать лишь перераспределение интенсивностей в пределах этого узла.

В том случае, когда обе фазы имеют близкие атомные факторы ($\bar{f}_1 \approx \bar{f}_2$) или же когда нас интересует распределение интенсивности в непосредственной близости от узла обратной решетки (случай малых k), в выражении (27.15) для $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ можно пренебречь разностью атомных факторов $\bar{f}_1 - \bar{f}_2$. Формула для интенсивности (27.14) тогда приобретает особенно простой вид:

$$I(\mathbf{q}) = \bar{f}^2 \frac{\langle \mathbf{q} | \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle^2}{k^2} \cdot \frac{|\Theta(\mathbf{k})|^2}{v^2}. \quad (27.20)$$

В области малых k ($kL \ll 1$, где L — характерный размер включения) $|\Theta(\mathbf{k})|^2 \approx |\Theta(0)|^2 = V_1^2$. Используя последний результат в (27.20), получим:

$$I(\mathbf{q}) = \bar{f}^2 \frac{\langle \mathbf{q} | \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle^2}{k^2} \frac{V_1^2}{v^2}. \quad (27.21)$$

Из выражения (27.21) можно получить уравнение изодиффузной поверхности (поверхности постоянной интенсивности), справедливое при малых k . Для этого необходимо положить $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{k} \approx \approx 2\pi\mathbf{H}$ и $I(\mathbf{q}) = \text{const}$. Тогда из (27.21) следует:

$$k^2 = \frac{\bar{f}^2 V_1^2}{\text{const}} \langle 2\pi\mathbf{H} | \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle^2,$$

или

$$k^2 \sim \langle \mathbf{H} | \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle^2. \quad (27.22)$$

Выражение (27.22) представляет собой зависимость радиус-вектора $k = k(\mathbf{n})$ изодиффузной поверхности, проведенной вокруг узла обратной решетки \mathbf{H} , от его направления \mathbf{n} , т. е. уравнение поверхности, записанное в сферических координатах.

В работе [141] были исследованы изодиффузные поверхности (27.22) в конкретном частном случае тетрагональных выделений в кубической α -фазе сплава Cu — Be. Компоненты тензора $\Omega_{ij}(\mathbf{n})$ вычислялись согласно выражению (26.7). В [141] предполагалось, что упругие постоянные c_{11} , c_{12} , c_{44} имеют те же значения, что и в чистой Cu. Компоненты тензора структурной деформации

$$\epsilon_{ij}^0 = \begin{pmatrix} \epsilon_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1^0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3^0 \end{pmatrix}$$

равны $\epsilon_1^0 = 0,04$, $\epsilon_3^0 = -0,20$.

Результаты расчета [141] приведены на рис. 45 и 46, а. Контуры, изображенные на этих рисунках, представляют собой сечения изодиффузных поверхностей, расположенных вокруг узлов

обратной решетки, плоскостями (100)* и (110)*. Форма рассчитанных сечений хорошо согласуется с картинками электронной микродифракции [141] (сравните рис. 46, а и 46, б) и с результатами рентгеноструктурных исследований [185—187].

В общем случае, когда $|\Theta(\mathbf{k})|^2 \approx V_1$, но $\bar{f}_1 \neq \bar{f}_2$, уравнение для изодиффузной поверхности имеет вид

$$k \sim \frac{2\pi f H_i \Omega_{ij}(\mathbf{n}) \sigma_{jl}^0 n_l}{\pm \sqrt{I_0 + \bar{f}_2 - \bar{f}_1}}, \quad (27.23)$$

где I_0 — значение интенсивности, отвечающее контуру (27.23).

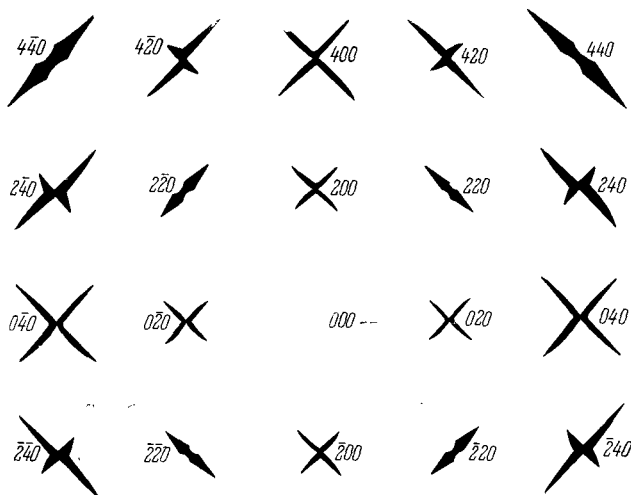


Рис. 45. Рассчитанная форма узлов обратной решетки для сплава Cu — Be в плоскости (100)* обратного пространства, содержащей ось тетрагональности.

Знак плюс или минус в (27.23) выбирается таким образом, чтобы правая часть (27.23) была бы положительной.

Все выражения для интенсивности, приведенные в настоящем параграфе, справедливы, если выполняется неравенство

$$Hu \ll 1 \quad (27.24)$$

(u — характерное смещение, \mathbf{H} — вектор обратной решетки), справедливость которого обеспечивает возможность разложения (2.36) рассеивающей способности $\varphi(\mathbf{r})$ в ряд по смещениям. Если принять для смещения u оценку

$$u \sim \varepsilon_0 L, \quad (27.25)$$

где ε_0 — характерная структурная деформация, то, подставляя (27.25) в (27.24), получим: $H\varepsilon_0 L \ll 1$, или

$$\varepsilon_0 L \ll 1/H = d_H, \quad (27.26)$$

где d_H — межплоскостное расстояние, отвечающее рефлексу H . Неравенство (27.26), по существу, означает, что условие применимости приближения (24.24) сводится к требованию, чтобы смещение границ включения $\epsilon_0 L$, обусловленное фазовым превращением, было бы много меньше, чем межплоскостное расстояние d_H . Это условие выполняется при малых структурных деформациях и малых размерах включений L .

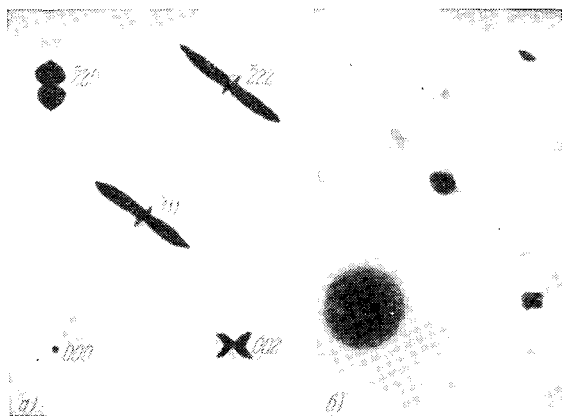


Рис. 46. *a*) Рассчитанная форма узлов обратной решетки в плоскости (110)* обратного пространства для сплава Cu — Be. *б*) Картина электронной микродифракции в той же плоскости.

Неравенство (27.26) можно интерпретировать и иначе. Для этого представим (27.26) в форме

$$\Delta H = H\epsilon_0 \ll 1/L. \quad (27.27)$$

Левая часть неравенства (27.27) характеризует величину смещения ΔH узла обратной решетки включения относительно узла обратной решетки H матрицы, обусловленного структурной деформацией ϵ_0 . Правая часть — размеры узла обратной решетки включения и матрицы, определяемые интерференционной функцией Лауэ (27.16). Таким образом, неравенство (27.27) показывает, что размеры рефлексов включения и матрицы много больше, чем расстояние между ними в обратной решетке. Последнее означает, что рефлексы включения и матрицы перекрываются и, следовательно, включение и матрица рассеивают когерентным образом. В этой ситуации мы можем говорить о существовании некоторой слабо искаженной «средней» решетки сплава. В противоположном случае, когда знак неравенства (27.27) меняется на противоположный, т. е.

$$\Delta H = H\epsilon_0 \gg 1/L, \quad (27.28)$$

расстояние ΔH между рефлексами выделения и матрицы много больше, чем размеры этих рефлексов $\sim 1/L$, т. е. рефлексы обеих фаз не перекрываются. Тогда обе фазы рассеивают независимо друг от друга (некогерентно). Таким образом, соотношение между величинами ΔH и $1/L$ определяет степень когерентности рассеяния обеими фазами.

Интересно отметить, что эти условия зависят от индексов узлов обратной решетки H . При высоких индексах отражения условие когерентности рассеяния включением и матрицей (27.27) может нарушаться. Можно вполне представить себе ситуацию, когда включения и матрица при низких индексах отражения рассеивают когерентно (распределение интенсивностей в рефлексах описывается выражением (27.14)), в то время как при высоких индексах отражения включения и матрица рассеивают некогерентно и их рефлексы в обратной решетке оказываются разделенными.

Таким образом, все результаты, полученные выше, относятся к той стадии распада, когда размеры включений достаточно малы для того, чтобы выполнялось неравенство (27.26) и, следовательно, не наблюдались отдельные рефлексы от выделения и от матрицы.

§ 28. Роль внутренних напряжений и вакансий в термодинамике образования устойчивых сегрегаций (K -состояния)

Учет внутренних напряжений позволяет, по-видимому, объяснить еще одно весьма интересное явление — так называемое K -состояние, возникающее в некоторых однофазных твердых растворах [188]. K -состояние было обнаружено в сплавах, которые первоначально были подвергнуты закалке с высоких температур или холодной деформации, а затем — низкотемпературному отжигу. В результате низкотемпературного отжига отмечалось увеличение электросопротивления. Это явление, в принципе, могло быть объяснено либо эффектом ближнего расслоения, либо же тем, что граница однофазной области определена недостаточно точно и сплав при низкотемпературном отжиге фактически находится в двухфазной области диаграммы равновесия.

Возможно, что некоторые случаи K -состояния действительно могут быть объяснены подобным образом. Однако для части сплавов такое объяснение оказывается невозможным. В этой связи в работах Б. Г. Лившица и сотрудников [189, 190] была выдвинута гипотеза, согласно которой увеличение электросопротивления при отжиге связано с образованием устойчивых сегрегаций в однофазном твердом растворе. Несмотря на то, что точка зрения [189, 190] позволяла хорошо объяснить экспериментальные факты, она, по-видимому, не могла быть удовлетворительно обоснована в рамках обычных представлений термодинамики фазовых превращений. В самом деле, в однофазной области диаграммы

равновесия процесс образования устойчивых сегрегаций невозможен, так как он должен был бы приводить к возрастанию свободной энергии.

Совершенно неожиданно гипотеза [189, 190] была подтверждена в результате последних электронномикроскопических и рентгеновских исследований [191—196]. Образование мелких (по-видимому, упорядоченных) частиц, имеющих состав, отличный от состава матрицы, было установлено в однофазной области сплавов Cu — Al [191], Cu — Zn [192], Fe — Al [193, 194, 197] и Ni — Mo [195, 196], обнаруживающих аномальное увеличение электросопротивления при отжиге (*K*-эффект). Основная особенность, которая отличает поведение этих частиц от поведения обычных выделений второй фазы в двухфазной области диаграммы равновесия, заключается в том, что частицы в сплавах Cu — Al, Cu — Zn, Fe — Al и Ni — Mo не растут в течение времени выдержки. Недавние рентгеновские исследования кинетики ближнего порядка, проведенные на совершенных монокристаллах Fe — 16 ат. % Al [101], по-видимому, подтверждают результаты электронномикроскопических наблюдений.

В работе [101] отмечалась немонотонная зависимость от времени интенсивности диффузного рассеяния, возникающего при приближении раствора к своему равновесному состоянию. На первом этапе происходит увеличение интенсивности максимумов ближнего порядка, связанное с установлением равновесного ближнего порядка в однородном твердом растворе. На втором этапе происходит уменьшение этих максимумов, что можно связать с образованием сегрегаций состава и соответствующим этому увеличением интенсивности диффузного рассеяния вблизи структурных максимумов, за счет интенсивности максимумов ближнего порядка. Немонотонная зависимость параметров ближнего порядка от времени наблюдалась и в более ранних рентгеновских экспериментах, проведенных на неупорядоченных деформированных поликристаллических сплавах Ni — Pt [198, 199], Cu — Al [200, 201], Ni — Si [202], Fe — Al [203], Au — Pd [204].

Прямое отношение к проблеме определения механизма образования устойчивых сегрегаций — частиц в однофазной области диаграммы равновесия, по-видимому, имеют результаты исследований [205, 197]. В [205, 197] было показано, что в однофазных неупорядоченных сплавах Fe — Al, в которых наблюдается *K*-эффект, не всегда обнаруживаются мельчайшие частицы новой фазы (авторы [197] называют их антифазными доменами). Они возникают лишь в тех случаях, когда в сплаве при температуре отжига обнаруживается достаточно большое количество избыточных вакансий. И, наоборот, эти частицы не возникают, если сплав был охлажден до температурной области образования *K*-состояния достаточно медленно для того, чтобы все неравновесные (закалочные) вакансии были бы поглощены их естественными стоками.

С первого взгляда, связь между образованием сегрегаций и содержанием избыточных вакансий можно легко объяснить чисто кинетическими причинами — слишком медленным протеканием диффузионных процессов при равновесном содержании вакансий и ускорением диффузии при их избыточном содержании. Однако простая оценка времени, необходимого для образования сегрегаций, опровергает это предположение. Используя значение коэффициента диффузии атомов Al в α Fe,

$$D = D_0 e^{-Q/kT} \sim e^{-\frac{44000}{2T}} \text{ см}^2/\text{сек},$$

полученное при обычном макроскопическом высокотемпературном определении коэффициента диффузии в условиях равновесного содержания вакансий [206], и характерные размеры концентрационных неоднородностей $l \approx 30 \text{ \AA}$ [197], получим характерное время образования сегрегаций в сплаве Fe — Al при 350 °C:

$$\tau \sim \frac{l^2}{D_{350^\circ\text{C}}} = \frac{(900 \cdot 10^{-16})}{10^{-15}} \sim 10^2 \text{ сек}.$$

Несмотря на то, что время $\tau \sim 10^2 \text{ сек}$, подсчитанное для равновесной концентрации вакансий, достаточно для формирования гетерофазной структуры, последняя все же не образуется в отсутствие избыточных вакансий. Проведенная оценка показывает, что образование гетерогенного состояния должно было бы произойти и в отсутствие избыточного количества вакансий. На самом же деле этого не происходит.

Имеется еще один аргумент, опровергающий соображения, что действие вакансий проявляется только через кинетику распада. В работе [197] показано, что сплавы с содержанием Al ббльшим, чем 19,6 ат. % (при 300 °C), в отличие от сплавов с меньшим содержанием Al, нечувствительны к термической предистории образца, определяющей количество неравновесных вакансий. Таким образом, мы можем сделать вывод, что вакансии, по-видимому, играют определяющую роль не в кинетике, а в термодинамике образования K -состояния. Это, в свою очередь, означает, что линия, ограничивающая область существования K -состояния, может быть нанесена на диаграмму равновесия сплава. Диаграмма равновесия системы Fe — Al, построенная электронномикроскопическим методом, на которой нанесена термодинамическая область существования K -состояния, приведена в работе [194] (рис. 47).

Следуя работе [207], можно объяснить существование устойчивых сегрегаций, если одновременно учесть эффект внутренних напряжений, связанный с различием кристаллических решеток матрицы и выделения, и роль вакансий в снятии этих напряжений.

В § 38 будет показано, что образование двухкомпонентного раствора замещения сопровождается появлением в нем внутренних напряжений, связанных с различием в атомных диаметрах

компонентов. Выражение для упругой энергии однородного изотропного твердого раствора, как будет получено в § 41 (см. (41.11)), имеет вид

$$E^{\text{int}} = -\frac{V}{2} \Lambda u_0^2 \bar{c}^2, \quad (28.4)$$

где V — объем кристалла, $\Lambda = \frac{4}{9} \frac{1 + \sigma_1}{1 - \sigma_1} \mu$, σ_1 — коэффициент Пуассона, μ — модуль сдвига, u_0 — концентрационный коэффициент расширения решетки, $\bar{c} = N_1/N$ — атомный состав сплава, N_1 — число атомов растворителя, N — число узлов решетки. В § 38,

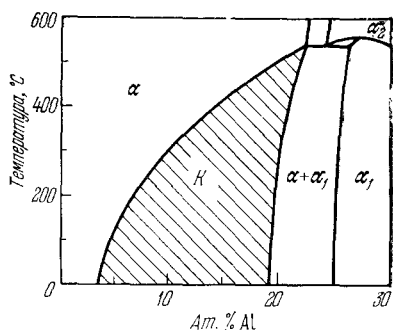


Рис. 47. Область K -состояния на диаграмме равновесия Fe — Al.

однако, будет показано, что упругая энергия E^{int} изотропного континуума не зависит от распределения атомов растворенного вещества, если масштаб концентрационных неоднородностей много меньше размера кристалла¹⁾. Последнее означает, что в отношении упругой энергии твердый раствор является идеальным.

Таким образом, вид диаграммы равновесия температура—состав определяется из концентрационной зависимости только

химической удельной свободной энергии $f(c)$. В двухфазных областях диаграммы равновесия равновесные составы c_1 и c_2 сосуществующих фаз определяются обычным образом как абсциссы точек касания общей касательной к кривой $f = f(c)$ (см. кривую I на рис. 48, а). При этом сама диаграмма равновесия имеет вид, изображенный на рис. 48, б (кривая I). Так как двухфазная область, ограниченная кривой I на рис. 48, б, есть результат перераспределения атомов компонентов в пределах единой решетки, то сопряжение различных фаз является когерентным. По этой причине будем называть диаграмму, изображенную на рис. 48, б (кривая I), когерентной диаграммой.

Пусть атомы компонента B имеют атомный диаметр, больший чем атомный диаметр компонента A . Тогда параметр кристаллической решетки фазы α'' , обогащенной компонентом B , больше, чем параметр фазы α' , обедненной компонентом B . Когерентное сопряжение этих фаз приводит к внутренним напряжениям. Поэтому когерентная диаграмма равновесия описывает гетерофазные смеси, в которых фазы находятся в упруго напряженном

¹⁾ Это связано с тем, что в изотропном бесконечном кристалле дилатационные точечные дефекты не взаимодействуют друг с другом. Если же кристалл конечен, то возникающие за счет этого силы изображения создают однородное гидростатическое поле напряжений. Энергия же точечных дефектов в однородном поле, по определению, не зависит от их конфигураций.

состоянии. Такая диаграмма, безусловно, не является равновесной, так как свободная энергия системы может быть понижена за счет снятия упругих напряжений.

Обращение в нуль упругих напряжений возможно за счет нарушения когерентности сопряжения кристаллических решеток различных фаз. При этом свободная энергия системы понижается и становится равной сумме свободных энергий изолированных друг от друга и, следовательно, ненапряженных объемов фаз в двухфазной смеси. Упругая энергия в каждом из таких объемов описывается выражением (28.1). Разница заключается в том, что вместо среднего состава сплава \bar{c} надо подставлять равновесные составы $c_{\alpha'}^{\text{НКГ}}$ и $c_{\alpha''}^{\text{НКГ}}$, в зависимости от того, к какой фазе принадлежит данный объем. При этом свободная энергия может быть записана в виде

$$F_{\text{НКГ}} = f(c_1)V_1 + f(c_2)V_2 - \frac{1}{2}\Lambda u_0^2 (c_{\alpha'}^{\text{НКГ}})^2 V_1 - \frac{1}{2}\Lambda u_0^2 (c_{\alpha''}^{\text{НКГ}})^2 V_2, \quad (28.2)$$

где V_1 и V_2 — объемы обеих фаз. Выражение (28.2) можно переписать в более компактной форме:

$$F_{\text{НКГ}} = \int_V \left[f(c(\mathbf{r})) - \frac{1}{2}\Lambda u_0^2 c^2(\mathbf{r}) \right] dV, \quad (28.3)$$

где $c(\mathbf{r})$ — концентрация в точке \mathbf{r} кристалла; $c(\mathbf{r})$ принимает два значения $c_{\alpha'}^{\text{НКГ}}$ и $c_{\alpha''}^{\text{НКГ}}$ в зависимости от того, в пределах какой фазы находится точка \mathbf{r} . Так как член в плотности свободной энергии в (28.3), ответственный за энергию внутренних напряжений, входит с отрицательным знаком, то вклад

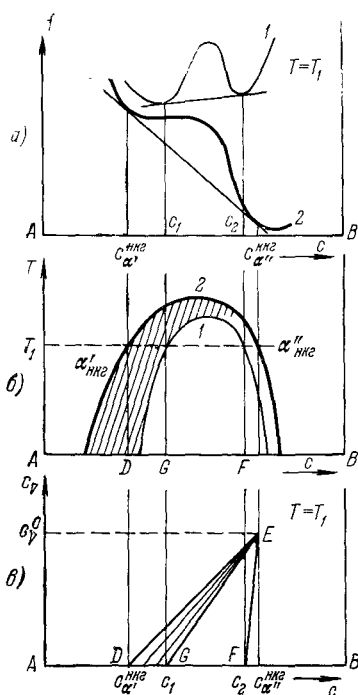


Рис. 48. а) 1 — функция $f(c)$ при температуре T_1 , характеризующей равновесие без потери когерентности. Абсциссы точек касания общей касательной дают равновесные составы, отвечающие когерентной диаграмме; 2 — зависимость $f = f(c) - \frac{1}{2}\Lambda u_0^2 c^2$ при температуре T_1 (кривая описывает равновесие в гетерофазной системе, в которой отсутствуют напряжения). Абсциссы точек касания общей касательной дают составы сосуществующих фаз на некогерентной стабильной диаграмме равновесия.

б) 1 — кривая растворимости для когерентной метастабильной диаграммы равновесия; 2 — кривая равновесия для некогерентной стабильной диаграммы

в) Трехкомпонентная диаграмма равновесия при постоянной температуре T_1 и фиксированной концентрации вакансий. Третьим компонентом являются избыточные вакансии.

упругой энергии приводит к усилению стимула к распаду. Равновесные составы фаз $c_{\alpha'}^{\text{НКГ}}$ и $c_{\alpha''}^{\text{НКГ}}$ в этом случае — абсциссы точек касания к кривой

$$f_{\text{НКГ}} = f(c) - \frac{1}{2} \Lambda u^2 c^2$$

(рис. 48, а). В дальнейшем диаграмму равновесия, описываемую свободной энергией (28.3), будем называть некогерентной диаграммой. Некогерентная диаграмма, как это следует из предыдущего обсуждения, описывает гетерофазные состояния, в которых отсутствуют внутренние напряжения. Следовательно, она отвечает истинному равновесию.

Оба типа диаграмм — когерентная и некогерентная — изображены на рис. 48, б. Разница в свободных энергиях когерентного и некогерентного гетерофазных состояний, при прочих равных условиях, равна энергии внутренних напряжений, возникающих при когерентном сопряжении фаз.

Распад однородного твердого раствора, переохлажденного в двухфазную область когерентной диаграммы равновесия, будет происходить по одному из двух известных механизмов: либо по механизму зарождения и роста, либо же по спинодальному механизму. При этом весь однородный твердый раствор должен превратиться в двухфазную смесь. Ситуация существенно изменяется, если однородный твердый раствор оказывается в области, заключенной между кривыми, ограничивающими двухфазную область на некогерентной и когерентной $T - c$ диаграмме (заштрихованная область на рис. 48, б). Распад здесь оказывается возможным лишь в том случае, когда система описывается некогерентной диаграммой равновесия, т. е. если образование новой фазы не сопровождается появлением внутренних напряжений. Для этого необходимо существование достаточно эффективного механизма нарушения когерентности на межфазных границах.

Такой механизм был предложен в работе [208]. С его помощью снятие внутренних напряжений происходит за счет диффузии вакансий к межфазным границам¹⁾. Если принять этот механизм, то в отличие от случая распада, описываемого когерентной диаграммой равновесия, не весь однородный твердый раствор превращается в двухфазную смесь. Доля объема однородного раствора, в котором прошло фазовое превращение, определяется числом избыточных вакансий. Таким образом, в рассматриваемом случае фазовое превращение лимитируется количеством избыточных вакансий.

Так как атомный диаметр компонента B мы полагаем большим, чем диаметр компонента A , то объем включений фазы $\alpha''_{\text{НКГ}}$, обо-

¹⁾ Другой механизм снятия напряжений — образование систем дислокаций несоответствия — вряд ли возможен, так как он может действовать только для достаточно больших кристаллов новой фазы [209].

гащенной компонентом B , свободный от внутренних напряжений, больше, чем соответствующие объемы полостей в ненапряженной матрице. Это различие в объемах является причиной появления внутренних напряжений. Снятие их возможно в том случае, если к поверхностным слоям каждого включения подвести столько вакансий, сколько атомов в объеме ΔV , равном разнице в объемах включения и соответствующей ему полости в матрице. При этом объем включения и объем полости окажутся равными друг другу, гетерофазная система перейдет в ненапряженное состояние и, следовательно, будет описываться некогерентной диаграммой равновесия. Увеличение объема включения по сравнению с объемом занимаемой им полости равно

$$\Delta V = 3u_0(c_{\alpha''}^{\text{НКГ}} - c_{\alpha'}^{\text{НКГ}})V_1, \quad (28.4)$$

где V_1 — объем включения, $c_{\alpha''}^{\text{НКГ}}$ — состав включения, $c_{\alpha'}^{\text{НКГ}}$ — состав матрицы, u_0 — линейный коэффициент концентрационного расширения решетки. Для того чтобы удалить лишний объем ΔV с помощью вакансий, необходимо подвести к поверхности включения N_V вакансий, число которых определяется уравнением

$$3u_0(c_{\alpha''}^{\text{НКГ}} - c_{\alpha'}^{\text{НКГ}})V_1 = N_V v, \quad (28.5)$$

где v — объем, приходящийся на один атом, $N_V v$ — часть объема включения, удаляемого за счет подвода N_V вакансий. Из (28.5) следует, что равновесная концентрация вакансий во включении — величина $c_V^0 = N_V/N$ (N — число атомов во включении), обеспечивающая полное снятие внутренних напряжений и, следовательно, переход к некогерентной диаграмме равновесия, — равна

$$c_V^0 = 3u_0(c_{\alpha''}^{\text{НКГ}} - c_{\alpha'}^{\text{НКГ}}). \quad (28.6)$$

Для растворов замещения типичные значения u_0 имеют порядок 10^{-2} , $c_{\alpha''}^{\text{НКГ}} - c_{\alpha'}^{\text{НКГ}} \sim 10^{-1}$. Используя эти значения, получим, что c_V^0 имеет порядок 10^{-3} (десятые доли атомного процента).

Можно полагать, что процесс распада проходит в две стадии. На первой стадии реализуется равновесие при постоянном числе вакансий. На второй стадии становится существенной роль источников вакансий.

Такое деление на две стадии справедливо в том случае, если время установления равновесия τ_1 при постоянном числе вакансий много меньше, чем характерное время τ_2 изменения полного числа вакансий за счет действия источников. Оценки показывают, что $\tau_1 \sim l^2/D$, где l — средний размер включений новой фазы, D — коэффициент диффузии. Характерное время $\tau_2 \sim L^2/D$, где L — характерное расстояние между источниками вакансий. В простых случаях L имеет порядок расстояния между границами зерен или поверхностями кристалла.

Эти оценки позволяют установить пределы применимости предположения о том, что процесс распада протекает в две стадии. В самом деле, так как $\tau_1/\tau_2 \sim (l/L)^2$, то требование $\tau_1/\tau_2 \ll 1$ сводится к условию $(l/L)^2 \ll 1$, которое означает, что средний размер включений должен быть много меньше, чем расстояние между источниками вакансий. В том случае, когда основным источником вакансий являются границы зерен и границы кристалла, условие $(l/L)^2 \ll 1$ представляется вполне естественным.

Анализ частичного равновесия, имеющего место на первой стадии распада, по существу сводится к изучению термодинамического равновесия в трехкомпонентном твердом растворе. При этом роль третьего компонента играют вакансии, количество которых на первой стадии распада практически постоянно. Схематически диаграмма равновесия в этом случае может быть представлена в виде, изображенном на рис. 48, в. На этом рисунке обычный концентрационный треугольник трехкомпонентной диаграммы равновесия заменен ортогональной системой координат. Это справедливо, так как максимальная концентрация вакансий есть $c_V^0 \sim 10^{-3}$, а точность такой замены систем координат имеет порядок $(c_V^0)^2$. Треугольник GEF на диаграмме (рис. 48, в) представляет собой область сосуществования трех фаз, составы которых отвечают точкам G , E и F . Основанием этого треугольника служит концентрационный интервал, отвечающий когерентной двойной диаграмме равновесия (сравните рис. 48, б и 48, в). Интересующая нас область, лежащая между линиями равновесия когерентной и некогерентной диаграмм (заштрихованная область на рис. 48, б), на тройной диаграмме (на рис. 48, в) превращается в треугольник DEG , отвечающий двухфазному равновесию.

Состав одной из двух сосуществующих фаз описывается точкой E , состав другой фазы — точками пересечения соответствующей коноды с осью абсцисс. В области DEG доля объема, занятого выделяющейся фазой с составом, отвечающим точке E с координатами $(c_a^{НКГ}, c_V^0)$, определяется отношением \bar{c}_V/c_V^0 , где \bar{c}_V — исходная концентрация избыточных вакансий в сплаве. Так как $c_V^0 \sim 10^{-3}$, то, приняв типичное значение $\bar{c}_V \sim 10^{-6}$, получим, что объемная доля фазы выделения имеет порядок $\bar{c}_V/c_V^0 \sim 10^{-3}$. Таким образом, на первой стадии распада в области DEG выделяется чрезвычайно малый объем фазы выделения, обогащенной компонентом B . Последующее увеличение объема этой фазы, ведущее к истинному равновесию, будет происходить за счет роста. Рост новой фазы становится заметным по прошествии большого количества времени на второй стадии распада. Он будет контролироваться эмиссией вакансий с поверхности межзеренных границ и с внешних поверхностей.

На основании изложенных соображений можно утверждать, что электронномикроскопическое изображение структуры сплава, находящегося в области DEG , должно коренным образом отличаться

ся от изображения сплава, находящегося в области *GEF*. Структура сплава в области *DEG* должна представлять собой чрезвычайно дисперсную смесь мельчайших частичек выделений новой фазы, суммарный объем которой много меньше объема матрицы ($\sim 10^{-3}$ объема матрицы). Такая смесь будет восприниматься как довольно устойчивая система сегрегаций состава в пределах однородной области. Если же фигуративная точка, характеризующая температуру и состав сплава, попадает в область *GEF*, то сплав будет иметь обычную структуру смеси равновесных фаз, объемы которых соизмеримы друг с другом.

Полученные результаты позволяют объяснить экспериментальные факты, изложенные в начале параграфа. Для этого необходимо всего лишь предположить, что твердый раствор, в котором наблюдались устойчивые сегрегации состава (*K*-состояние), находится в однофазной области когерентной диаграммы равновесия, но в двухфазной области некогерентной диаграммы (в заштрихованной области на рис. 48, б, или, что то же самое, в области *DEG* на рис. 48, в). С этой точки зрения линия, ограничивающая слева область существования *K*-состояния в сплавах Fe — Al (рис. 47), является кривой растворимости на некогерентной диаграмме равновесия. Она определяет истинное равновесие в системе. Линия, ограничивающая справа область существования *K*-состояния, является кривой растворимости на когерентной диаграмме равновесия. Последнее, по существу, означает, что диаграмма равновесия системы Fe — Al, приведенная на рис. 12, является когерентной (метастабильной) диаграммой равновесия.

Если сплав будет находиться в заштрихованной области диаграммы, изображенной на рис. 48, б (в области *K*-состояния), то количество выделяющейся фазы, представляющей собой мелкодисперсную систему выделений, воспринимаемых структурными методами как сегрегация состава, будет занимать $\sim 10^{-3}$ часть объема всего кристалла. Увеличение объема сегрегаций, связанное с действием источников вакансий, происходит существенно медленнее, чем их образование за счет избыточных закалочных вакансий. В исследованных случаях оно, по-видимому, не улавливалось структурными методами.

Наконец, следует обратить внимание, что величина двухфазной области *DEG*, где имеет место описанный выше своеобразный распад, контролируемый вакансиями, зависит от величины упругой энергии, связанной с образованием новой фазы. Область *DEG* тем больше, чем больше величина этой энергии. Таким образом, на диаграмме равновесия сплавов с сильно различающимися атомными диаметрами компонентов следует ожидать широкую область распада, контролируемого вакансиями.

Другим следствием настоящей теории является вывод о том, что область распада, контролируемого вакансиями, должна примыкать к той линии растворимости на когерентной диаграмме, которая расположена со стороны компонента с меньшим атомным

диаметром (только в этом случае подвод вакансий к включению может привести к аннигиляции его «лишнего» материала). В противоположном случае, когда область распада, контролируемого вакансиями, примыкает к линии растворимости, расположенной со стороны компонента с большим атомным диаметром, снятие внутренних напряжений может происходить только с помощью менее эффективного механизма. Этот механизм заключается в равномерном насыщении вакансиями объема включения и связанного с этим увеличения этого объема до его первоначального значения, имевшего место до фазового превращения. Более низкая эффективность последнего механизма обусловлена тем, что объемное изменение, приходящееся на одну введенную во включение вакансию, почти на порядок ниже соответствующего изменения объема, связанного с прямой аннигиляцией одной вакансии и вещества включения. То обстоятельство, что прямое наблюдение устойчивых сегрегаций было произведено для сплавов Fe — Al (на основе Fe), Cu — Al (на основе Cu) и Ni — Mo (на основе Ni), подтверждает эту закономерность: диаметр атомов Fe, Cu, Ni соответственно меньше, чем диаметр атомов Al, Mo.

В заключение отметим, что оценки, основанные на результатах изложенной выше теории, находятся в согласии с известными экспериментальными данными. Обычно закалка на K -состояние в Fe — Al производится с 800 °С. Энергия образования вакансий в сплаве Fe — Al составляет ≈ 18 ккал/моль [210]. Отсюда следует, что равновесное количество вакансий при 800 °С составляет

$$\bar{c}_V = \exp(-18\,000/2T) \approx 2 \cdot 10^{-4}.$$

Равновесная концентрация аннигилированных вакансий c_V^0 определяется формулой (28.6). При $c_{\alpha}^{\text{НКР}} \sim 0,3$; $c_{\alpha}^{\text{НКР}} \sim 0,1$; $u_0 \approx 0,04$

$$c_V^0 = 3 \cdot 0,04 (0,3 - 0,1) = 2,4 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, объемная доля выделений, в соответствии с правилом рычага, составляет

$$\omega = \frac{\bar{c}_V}{c_V^0} \sim \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2,4 \cdot 10^{-2}} \approx 10^{-2}.$$

С другой стороны, наблюдаемый верхний предел диаметров включений составляет примерно 50 Å, плотность включений — $10^{17} - 10^{18}$ 1/см³ [194]. Отсюда следует, что на одну частицу приходится объем, имеющий порядок $10^{-18} - 10^{-17}$ см³, а сама частица имеет объем $\frac{4\pi}{3} \left(\frac{50}{2} \cdot 10^{-8}\right)^3 \sim 10^{-20}$ см³. Эти числа позволяют оценить экспериментально наблюдаемую объемную долю выделяющейся фазы. Она имеет порядок

$$\omega \sim \left(\frac{10^{-20}}{10^{-18}} - \frac{10^{-20}}{10^{-17}}\right) \sim 10^{-2} - 10^{-3}.$$

Последнее находится в согласии с проведенной выше теоретической оценкой.

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ДОМЕНОВ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ КРИСТАЛЛАХ. МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ

Электронномикроскопические исследования последних лет показали, что во многих гетерофазных системах включения новой фазы образуют правильные периодические сетки (макрорешетки), масштабы и симметрия которых зависят от кристаллогеометрии

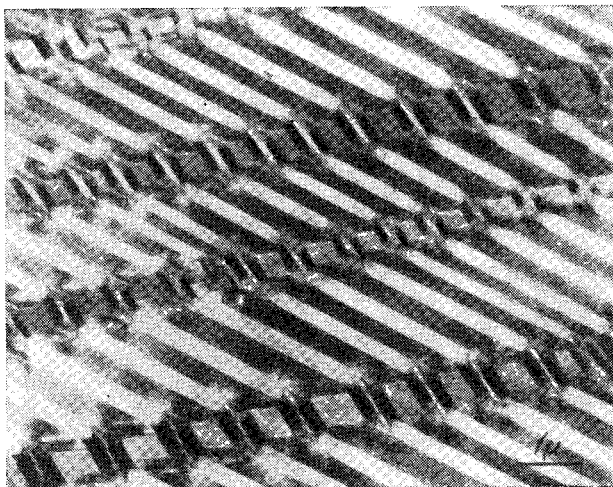


Рис. 49. Электронная микрофотография периодической структуры в сплаве NbTe_2 [211]. $\times 16000$.

фазовых превращений. Примеры таких макропериодических структур приведены на рис. 49—51, представляющих собой микроскопические изображения субструктуры сплавов NbTe_2 [211], $\text{Zr} - \text{H}$ [212] и сплавов типа альинико [213]. Как уже отмечалось во введении к предыдущей главе, этот эффект может быть связан только со взаимодействием включений, обусловленным интерференцией полей внутренних напряжений.

В работах [157—159] было показано, что учет внутренних напряжений при распаде твердых растворов действительно приводит к кардинальному изменению двухфазного равновесного состояния

сплава: сплав приобретает мелкодисперсную субструктуру, которая образуется за счет периодического распределения включений. Напоминаем, что в отсутствие внутренних напряжений

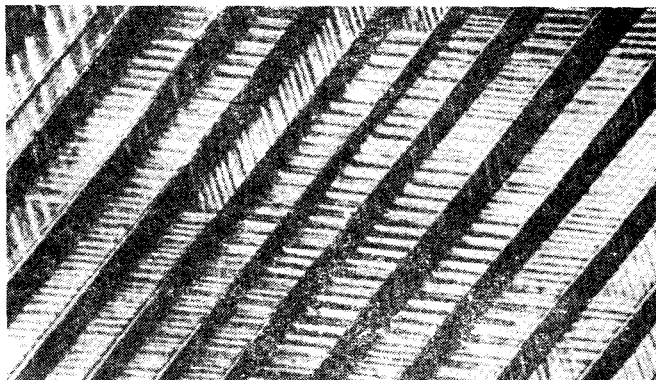


Рис. 50. Изображение периодической структуры дигидрида циркония [212]. $\times 1500$.

равновесное состояние достигается при расслоении однородного раствора на две фазы, разделенные одной плоской границей.

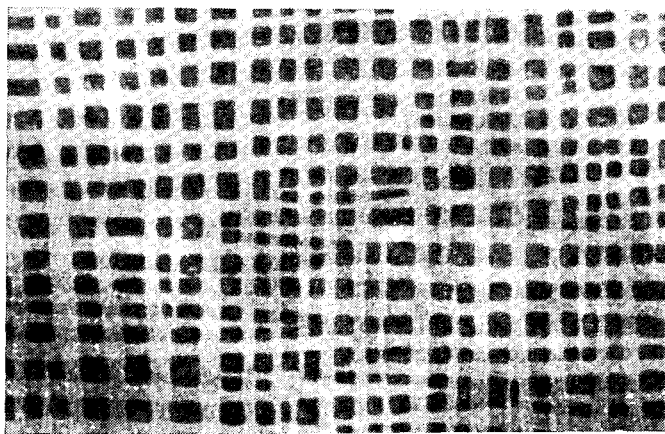


Рис. 51. Электронная микрофотография сплава тикоаль [213]. $\times 100\ 000$.

В работах [157—159] по существу было установлено, что периодические распределения включений (модулированные структуры) можно интерпретировать как системы упругих концентрационных

доменов, образование которых приводит к достижению абсолютного минимума суммы химической свободной энергии и энергии внутренних напряжений.

Ниже будет показано, что механизм образования упругих доменов почти идентичен механизму образования ферромагнитных доменов. Основное различие здесь заключается в том, что в первом случае процесс доменизации приводит к исчезновению далекодействующих полей внутренних напряжений; во втором — к исчезновению далекодействующих магнитных полей.

Для случая фазовых превращений, не сопровождающихся диффузией атомов на расстояния, соизмеримые с размерами включений (мартенситных и полиморфных превращений), проблема образования упругих доменов изучалась в работах [162, 214, 160].

Таким образом, мы, по-видимому, можем утверждать, что кроме доменов, возникающих при ферромагнитном и сегнетоэлектрическом переходах, имеются домены, которые возникают при фазовых переходах, связанных с перестройкой кристаллической решетки.

Прежде чем перейти к изложению теории упругих доменов, остановимся более подробно на одной из самых интересных и противоречивых проблем современного физического металловедения — на проблеме модулированных структур, изучение которой в значительной мере стимулировало развитие теории упругих доменов

§ 29. Модулированные структуры и упругие концентрационные домены

Электронномикроскопические и рентгеновские исследования распада кубического твердого раствора на две кубические фазы, отличающиеся друг от друга и от матрицы только концентрацией и удельным объемом, привели к выводу о том, что распределение включений образующихся фаз обнаруживает ясно выраженную периодичность (Au — Pt [128], Au — Ni [127], Al — Ni [126, 133], Cu — Ti [130, 131], Cu — Ni — Fe [134—136], Cu — Ni — Co [135—137], альнико [138], тикональ [139] и т. д.). В литературе эти распределения обычно называют модулированными структурами. Впервые модулированные структуры наблюдались в работах Дэниеля и Липсона [215, 216] и Харгривса [134], которые объясняли наблюдаемые ими дифракционные эффекты в сплавах Cu — Ni — Fe как результат рассеяния рентгеновских лучей на одномерных макропериодических распределениях концентрации. В разных случаях наблюдаемая периодичность носит одномерный, двухмерный и трехмерный характер.

Общей чертой периодических распределений является, во-первых, то, что их основные векторы трансляции направлены вдоль кристаллографических осей типа $\langle 100 \rangle$ кубической матрицы, во-вторых, что распределения носят макропериодический характер и их периоды составляют десятки и сотни ангстрем. Дифракция

рентгеновских лучей и электронов на таких периодических системах приводит к лауэвским отражениям—сателлитам, расположение которых описывается «обратной решеткой», вписанной в обычную обратную решетку, отвечающую кристаллографической структуре матрицы. При этом периоды этой «обратной решетки» во сколько же раз меньше периодов обратной решетки матрицы, во сколько раз периоды распределения включений больше периодов кристаллической решетки матрицы. Что же касается интенсивности сателлитов, то она должна определяться квадратом структурного фактора, величина которого, если отвлечься от эффектов искажения кристаллической решетки при распаде, описывается форм-фактором, вычисленным для элементарной ячейки макропериодического распределения.

Длительное время вопрос о происхождении модулированных структур оставался не вполне ясным. Первая попытка объяснить это явление принадлежит Кану [32, 33], который связал макропериодический характер распределения концентрации с особенностями спинодальной кинетики в условиях упруго-анизотропного твердого раствора (см. § 7). В [32, 33] рассматривался начальный этап спинодального распада, когда отклонения концентрации от среднего состава еще настолько малы, что свободная энергия неоднородного состояния может быть представлена как квадратичная форма отклонений концентрации от своих средних значений, т. е. когда можно пренебречь кубическими и более высокими членами разложения свободной энергии по отклонениям концентрации. В этом случае однородное состояние теряет свою устойчивость относительно развития концентрационной неоднородности, представляющей собой пакет плоских волн. Центру тяжести этого пакета отвечает некоторая критическая длина волны λ_c . Как предполагал Кан, именно этот кинетический механизм объясняет существование модулированных структур, период которых близок к λ_c .

Однако установления факта потери устойчивости относительно пакета волн еще далеко не достаточно для утверждения о возникновении периодической структуры, так как для доказательства существования последней необходимо показать, что из пакета волн «выживают» одна или несколько волн с кратными волновыми векторами.

В § 7 показано, что такая ситуация принципиально возможна. На ранней стадии спинодального распада ширина пакета нарастающих концентрационных волн уменьшается со временем по закону $\Delta k \sim t^{-1/2}$. Поэтому появление модулированных структур можно объяснить, если предположить существование специальных условий, когда приближение Кана (малость амплитуд концентрационных волн) справедливо в течение времени, необходимого для того, чтобы пакет волн стал достаточно узким и, следовательно, можно было бы пренебречь амплитудами всех волн, кроме волны, имеющей длину λ_c (при этом возникает чисто синусоидальное распределение концентрации). В противном случае оказывается необ-

ходимым учитывать взаимодействие между амплитудами различных концентрационных волн, т. е. нелинейный эффект, принципиально выходящий за рамки приближения теории [32, 33].

Результаты последних экспериментальных исследований, по-видимому, убедительно показывают, что в большинстве случаев механизм образования модулированных структур отличается от механизма, предложенного Каном. Об этом свидетельствуют следующие факты.

1. В работах [217, 218] было показано, что на первой стадии распада образуется система хаотически распределенных включений новой фазы, которые лишь спустя некоторое время выстраиваются в периодические распределения.

2. В большинстве случаев модулированные структуры возникают в системах, в которых происходит выделение упорядоченных фаз из неупорядоченного твердого раствора. В этих системах спинодальный распад оказывается невозможным, так как в сплавах, в которых происходит упорядочение, имеет место неравенство $d^2f(c)/dc^2 > 0$, справедливое при всех составах и температурах ¹⁾ ($d^2f(c)/dc^2 > 0$, так как знак энергии смещения отвечает упорядочению, а не распаду).

3. Тщательные исследования показали, что на рентгенограммах, полученных от некоторых сплавов с модулированными структурами, наблюдаются эквидистантно расположенные сателлиты второго и более высоких порядков. Это свидетельствует о том, что распределение концентрации является суперпозицией нескольких синусоидальных распределений с кратными длинами волн. Такой результат не может быть получен в рамках теории Кана, которая приводит к чисто синусоидальному распределению (рассеяние рентгеновских лучей на чисто синусоидальном распределении дает сателлиты только первого порядка).

Все эти факты, по-видимому, указывают на то, что теория спинодального распада [32, 33] не в состоянии объяснить происхождение большинства наблюдаемых модулированных структур.

Попытка представить модулированную структуру как макропериодическую решетку сферических включений, образование которой обусловлено взаимодействием включений через поля внутренних напряжений, была предпринята в работе Эшелби (см. Приложение к статье [217]). Расчет в [217] производился в рамках предположения об упругой изотропии обеих фаз, имеющих различные модули упругости. Эта модель приводит к потенциалу парного взаимодействия $V(r) \sim 1/r^6$, который, будучи монотонным и сферически изотропным, не в состоянии обеспечить устойчивость макрорешетки включений и, следовательно, объяснить их существование.

Другой механизм образования модулированных структур в распадающихся твердых растворах был предложен в [46] (см. § 8).

¹⁾ Это обстоятельство было отмечено в обзоре Варлимонта [219].

Он связывает модулированные структуры с пространственно-периодическими распределениями концентрации. Такие распределения могут быть метастабильными только в том случае, если период модуляции оказывается соизмеримым с корреляционной длиной. Если период существенно больше, чем корреляционная длина, то периодические распределения должны терять устойчивость. В этом можно легко убедиться, если учесть, что малые смещения межфазных границ, сохраняющие суммарные объемы фаз, не приводят к изменению химической свободной энергии системы, так как последняя зависит лишь от суммарного объема фаз, а не от их взаимного распределения в пространстве.

Таким образом, модель, рассмотренная в § 8, может объяснить существование модулированных структур, имеющих период порядка десятков межатомных расстояний, но не в состоянии объяснить модулированные структуры, имеющие период порядка сотен и тысяч межатомных расстояний. Последние неоднократно наблюдались при электронномикроскопических исследованиях.

Известные факты, относящиеся к кинетике и морфологии модулированных структур, по-видимому, могут быть объяснены и количественно описаны, если предположить, что модулированные структуры представляют собой упругие концентрационные домены. Теория этих доменов была развита в работах [157—159].

Рассмотрим случай распада бинарного твердого раствора на кубические фазы, отличающиеся друг от друга составом. Пусть распад осуществляется в результате перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки исходного твердого раствора. Тогда все фазы будут когерентно связаны друг с другом. Пусть концентрационная зависимость параметра кристаллической решетки b удовлетворяет правилу Vegарда ¹⁾

$$b = b_0 (1 + u_0 c), \quad (29.1)$$

где c — концентрация одного из компонентов, b_0 — параметр кристаллической решетки второго чистого компонента, u_0 — линейный коэффициент концентрационного расширения решетки. Из (29.1) следует, что фазы, отличающиеся составом, имеют различные параметры кристаллической решетки. Поэтому их когерентное сопряжение приводит к появлению внутренних напряжений. Следует подчеркнуть, что вопрос о том, находится ли выделяющаяся фаза в упорядоченном или неупорядоченном состоянии, не имеет здесь принципиального значения. Дело заключается в том, что наличие упорядочения в сплаве приводит лишь к изменению плотности химической свободной энергии $f(c)$, но не меняет энергию внутренних напряжений, так как параметр кристаллической решетки, в основном, определяется составом, а не степенью порядка.

¹⁾ Учет отклонений от правила Vegарда усложняет расчеты, но не изменяет конечных результатов теории.

Рассмотрим некоторый объем, расположенный внутри исходного однородного твердого раствора. Пусть этот объем, который мы в дальнейшем будем называть комплексом, подвергается распаду. Как было показано в § 26, при распаде кубического твердого раствора, обладающего обычной упругой анизотропией, $c_{11} - c_{12} - 2c_{44} < 0$, выделения новой фазы имеют пластинчатую форму и расположены по плоскостям типа $\{100\}$.

Рассмотрим ситуацию, когда комплекс представляет собой «сэндвич», состоящий из чередующихся пластин двух равновесных фаз, имеющих габитус (001) (рис. 52). Соотношение между суммарными толщинами выделений двух фаз определяется когерентной диаграммой равновесия. В условиях, когда справедливо правило Вегарда (29.1), любое перераспределение атомов в объеме комплекса (в том числе и перераспределения атомов, приводящие к образованию двухфазной структуры) не приводит к изменению объема комплекса по сравнению с тем, который он занимал до фазового превращения. В результате мы приходим к выводу, что на больших расстояниях от границ комплекса поле упругих напряжений можно положить равным нулю. Последнее связано с тем обстоятельством, что на больших расстояниях можно пренебречь внутренней неоднородностью комплекса и рассматривать его как когерентное включение, имеющее ту же кристаллическую решетку, что и окружающая его матрица. Такое включение, естественно, не создает внутренних напряжений.

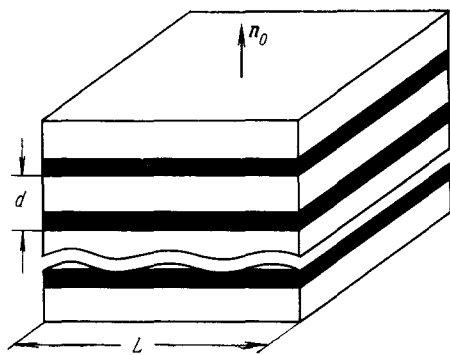


Рис. 52. Одномерная доменная структура (упругие домены).

Под большими расстояниями в этом случае мы имеем в виду расстояния, существенно большие, чем характерные пространственные масштабы внутренних концентрационных неоднородностей, определяемые толщиной пластинчатых включений d . Таким образом, упругие напряжения оказываются сосредоточенными в поверхностном слое, расположенном в непосредственной близости от торцевых поверхностей пластинчатых включений. Толщина этого слоя имеет порядок d (см. рис. 52), а характерный объем — порядок $d \cdot L^2$, где L — линейный размер комплекса. Так как характерная плотность упругой энергии равна

$$\lambda u_0^2 \Delta c^2,$$

где Δc — разница в составах равновесных фаз, λ — характерный модуль упругости, то полная энергия внутренних напряжений

имеет порядок

$$E_{\sigma} \sim \lambda u_0^2 \Delta c^2 d \cdot L^2. \quad (29.2)$$

Из выражения (29.2) следует, что энергия внутренних напряжений, связанная с внутренней неоднородностью комплекса, будет тем меньше, чем тоньше пластинчатые включения, определяющие его субструктуру. В асимптотическом случае $d \rightarrow 0$ имеем $E_{\sigma} \rightarrow 0$. Этот результат является естественным, так как переход к субмикроскопическим неоднородностям по существу означает переход к макроскопически однородному состоянию, характеризующему средним составом \bar{c} , т. е. переход к однофазной системе.

Уменьшение толщины включений на самом деле не может происходить неограниченно. При фиксированном объеме комплекса оно должно сопровождаться увеличением числа включений и, следовательно, увеличением числа межфазных поверхностей раздела. При этом будет происходить увеличение поверхностной энергии на границах между включениями равновесных фаз. Ее величина имеет порядок

$$E_S \sim (\gamma_{(001)} L^2) \frac{L}{d}, \quad (29.3)$$

где $\gamma_{(001)}$ — коэффициент поверхностного натяжения межфазных границ, L^2 — площадь межфазной границы одного пластинчатого включения, L/d — число включений. Конкуренция между энергией внутренних напряжений и поверхностной энергией определяет равновесную толщину включений $d = d_0$. Выражение для равновесной толщины d_0 можно получить в результате минимизации по d суммы энергий (29.2) и (29.3). Оно имеет вид

$$d_0 \sim \sqrt{r_0 L}, \quad (29.4)$$

где $r_0 \sim \gamma / \lambda u_0^2 \Delta c^2$ — материальная константа, имеющая размерность длины.

Аналогичную зависимость можно получить для толщины включений второй фазы, представляющих собой пластинчатые прослойки между включениями первой фазы. Так как толщина пластинчатых включений обеих фаз выражается через одну и ту же постоянную величину — линейный размер комплекса L , то толщины всех включений каждой фазы равны между собой. Последнее означает, что комплекс представляет собой «сэндвич», состоящий из периодически чередующихся пластинчатых включений двух равновесных фаз (см. рис. 54, стр. 272). Период распределения определяется соотношением типа (29.4):

$$a_0 \sim \sqrt{r_0 L}, \quad (29.5)$$

а отношение толщин (отношение объемов равновесных фаз) — когерентной диаграммой равновесия. Таким образом, мы приходим к важному выводу о периодическом распределении включений в условиях когерентного сопряжения фаз.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что выражение (29.4) совпадает с аналогичным выражением, связывающим толщину ферромагнитных доменов и размеры кристалла. Это совпадение не является случайным. Дело в том, что включения обеих равновесных фаз можно интерпретировать как новый тип доменов. В дальнейшем мы будем называть их упруго-концентрационными доменами.

Аналогия между концентрационными и ферромагнитными доменами является столь полной, что может быть прослежена вплоть до мельчайших деталей. Известно, что равновесное состояние одноосного ферромагнетика дважды вырождено относительно направления вектора намагниченности. Это означает, что одному и тому же равновесному значению свободной энергии отвечают две магнитные «фазы», отличающиеся друг от друга только направлением вектора намагниченности. Точно так же оказывается дважды вырожденным равновесное состояние двухфазного сплава — одному и тому же значению термодинамического потенциала $f(c) - \mu c$ (μ — химический потенциал) отвечают две фазы, отличающиеся друг от друга равновесным составом. Таким образом, если доменная структура ферромагнетика формируется из двух «фаз», отличающихся направлением вектора намагничивания, то в случае распада доменная структура формируется из двух равновесных фаз, отличающихся составом. При этом роль среднего состава сплава в ферромагнетике играет внешнее магнитное поле.

Как известно [220], состояние ферромагнетика с доменной структурой оказывается энергетически более выгодным, чем монодоменное состояние. Это связано с тем обстоятельством, что разбиение кристалла на домены приводит к локализации дальнего действующего магнитного поля в слое, расположенном вблизи поверхности кристалла. Аналогично этому разбиение комплекса на тонкие концентрационные домены — выделения — приводит, как это было показано выше, к локализации дальнедействующих полей внутренних напряжений¹⁾ в слое, примыкающем к поверхности комплекса.

Общими являются также факторы, лимитирующие неограниченное дробление доменных структур. В случае концентрационных доменов этим фактором является поверхностное натяжение на границах между соседними доменами, в случае ферромагнитных доменов — энергия блоховских стенок, являющаяся поверхностной энергией границ доменов. Наконец, следует отметить, что распределение магнитных доменов в одноосном ферромагнетике, как и распределение концентрационных доменов, носит периодический характер. Это, в частности, можно видеть на электронной

¹⁾ Если комплекс представляет собой две равновесные фазы, разделенные одной плоской границей (именно такая структура обеспечивает минимум свободной энергии в отсутствие внутренних напряжений), то поле внутренних напряжений является дальнедействующим. Оно убывает с расстоянием по степенному закону как r^{-4} .

микрофотографии и соответствующей ей картине микродифракции, полученной на тонкой пленке ферромагнитного Co (рис. 53).

Некоторое различие между концентрационными и магнитными доменами связано с тем, что в ферромагнитном кристалле роль комплекса играет сам кристалл. В случае концентрационных доменов ситуация представляется более сложной. Комплекс, в общем случае, изменяет свои размеры за счет вовлечения окружающей его матрицы в процесс распада. По этой причине только

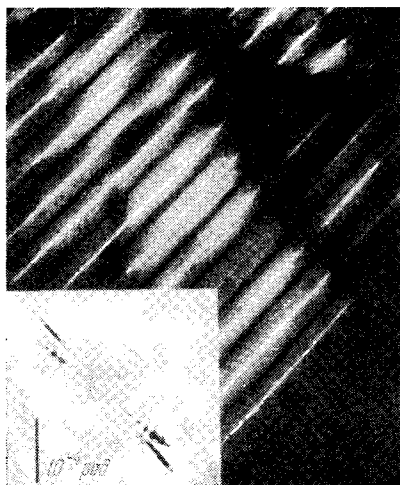


Рис. 53. Электронная микрофотография и картина дифракции на одномерной магнитной доменной структуре в Co [244]. Видны дифракционные пятна, отвечающие периодичности в расположении магнитных доменов.

что сформулированный чисто энергетический подход будет справедливым лишь в том случае, если характерные времена относительного изменения размеров комплекса существенно больше, чем характерные времена релаксации элементов его тонкой структуры. Последнее справедливо в условиях заторможенного роста, когда увеличение размеров комплекса ограничивается дефектами кристалла или «столкновениями» с другими аналогичными комплексами, растущими из соседних мест кристалла.

Термодинамический подход, изложенный выше, может быть справедлив также и в случае свободного роста комплекса, если его размеры много больше, чем характерные размеры элементов его субструктуры. Тогда релаксация элементов его субструктуры будет происходить значительно быстрее, чем относительное изменение линейных размеров комплекса. В противоположном случае, когда размеры комплекса и размеры элементов его субструктуры соизмеримы, механизм образования концентрационных доменов становится неприменимым, так как поля внутренних напряжений становятся дальнедействующими.

До сих пор мы обсуждали качественные аспекты теории образования концентрационных доменов. Ниже будет рассмотрена количественная теория, которая исходит из следующих предположений: 1) все гетерогенные состояния при распаде отличаются друг от друга лишь составом и, как следствие этого, удельным объемом (изоморфный распад); 2) в интервале составов, в пределах которых происходит изменение концентрации при распаде, концентрационная зависимость удельного объема подчиняется линейному закону,

а модули упругости остаются постоянными; 3) все характерные размеры элементов тонкой структуры существенно больше, чем толщина межфазных границ (приближение поверхностной энергии).

При анализе упругой энергии гетерофазной системы ее морфология и кристаллогеометрия фазового превращения учитывались линейным членом

$$- \mathfrak{J}_{ij}^0(\mathbf{r}) \varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$$

в выражении (22.1). Значение тензора $\sigma_{ij}^0(\mathbf{r})$ однозначно связывалось со структурной деформацией

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{\nu} \varepsilon_{ij}^0(p) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \quad (29.6)$$

соотношением

$$\sigma_{ij}^0(\mathbf{r}) = \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}^0(\mathbf{r}) = \lambda_{ijlm} \sum_{p=1}^{\nu} \varepsilon_{lm}^0(p) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}). \quad (29.7)$$

В рассматриваемом нами случае, когда гетерогенность структуры связана с концентрационными неоднородностями $\Delta c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - \bar{c}$, структурная деформация $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ определяется законом Вегарда. Она равна

$$\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) = u_0 \delta_{ij} \Delta c(\mathbf{r}), \quad (29.8)$$

где $u_0 = db/b \, dc$ есть концентрационный коэффициент расширения кристаллической решетки. Выражение для тензора $\sigma_{ij}^0(\mathbf{r})$, определяющего гетерогенность системы, в случае концентрационных неоднородностей может быть переписано в форме

$$\sigma_{ij}^0(\mathbf{r}) = \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}^0(\mathbf{r}) = \lambda_{ijlm} u_0 \delta_{lm} \Delta c(\mathbf{r}) = \sigma_{ij}^0 \Delta c(\mathbf{r}), \quad (29.9)$$

где

$$\sigma_{ij}^0 = \sigma_0 \delta_{ij}, \quad (29.10)$$

$\sigma_0 = 3Ku_0$; $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ — модуль всестороннего сжатия.

Сравнивая выражения (29.9) и (29.7), можно видеть, что для случая $\nu = 1$ они идентичны с точностью до замены

$$\sigma_{ij}^0(p) \rightarrow 3Ku_0 \delta_{ij}, \quad \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \rightarrow \Delta c(\mathbf{r}). \quad (29.11)$$

Таким образом, все результаты теории внутренних напряжений в гетерофазных системах, изложенные в § 22, остаются справедливыми и для теории внутренних напряжений в сплавах с концентрационными неоднородностями. Последние могут быть получены из соответствующих выражений § 22 в результате замены (29.11). В частности, производя замену (29.11) в (22.28), получим выражение для энергии внутренних напряжений неоднородного

кубического твердого раствора:

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2, \quad (29.12)$$

где

$$B(\mathbf{n}) = 3Ku_0^2 - 9K^2u_0^2 n_i \Omega_{ij}(\mathbf{n}) n_j, \quad \tilde{c}(\mathbf{k}) = \int d^3r (c(\mathbf{r}) - \bar{c}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (29.13)$$

Используя выражение (26.7) для компонент тензора $\Omega_{ij}(\mathbf{n})$ в кубическом кристалле, получим для $B(\mathbf{n})$ выражение

$$B(\mathbf{n}) = 3Ku_0^2 L(\mathbf{n}), \quad (29.14)$$

где

$$L(\mathbf{n}) = 1 - \frac{3K}{c_{11}} \times \\ \times \frac{1 + 2\Delta \cdot (n_x^2 n_y^2 + n_x^2 n_z^2 + n_y^2 n_z^2) + 3\Delta^2 n_x^2 n_y^2 n_z^2}{1 + \left(1 + \frac{c_{12}}{c_{11}}\right) \Delta \cdot (n_x^2 n_y^2 + n_x^2 n_z^2 + n_y^2 n_z^2) + \Delta^2 \left(1 + 2\frac{c_{12}}{c_{11}} + \frac{c_{44}}{c_{11}}\right) n_x^2 n_y^2 n_z^2}. \quad (29.15)$$

Рассмотрим более подробно выражение для энергии внутренних напряжений (29.12). Будем рассматривать ситуацию, когда распад происходит внутри комплекса, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда. Выражение (29.12) можно представить в виде двух слагаемых:

$$E_{\sigma} = E_0 + \Delta E, \quad (29.16)$$

где

$$E_0 = \frac{3Ku_0^2}{2} \min L(\mathbf{n}) \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 = \frac{3Ku_0^2}{2} \min L(\mathbf{n}) \int d^3r (\Delta c(\mathbf{r}))^2, \quad (29.17)$$

$$\Delta E = \frac{3Ku_0^2}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Delta L \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2, \quad \Delta L(\mathbf{n}) = L(\mathbf{n}) - \min L(\mathbf{n}) > 0. \quad (29.18)$$

Так как, по определению, $\Delta E > 0$, то из выражения (29.16) следует, что энергия E_0 есть минимально возможное значение упругой энергии, которое может быть достигнуто лишь асимптотически при $\Delta E \rightarrow 0$. Складывая упругую энергию (29.16) и химическую свободную энергию, получим:

$$F = F_0 + \Delta E, \quad (29.19)$$

где

$$F_0 = \int f(c) d^3r, \quad (29.20)$$

$$f(c) = f_{\text{хим}}(c) + \frac{3Ku_0^2}{2} (c - \bar{c})^2 \min L(\mathbf{n}); \quad (29.21)$$

$f_{\text{хим}}(c)$ — удельная химическая свободная энергия. В выражении для химической свободной энергии опущены градиентные члены типа $1/2 \beta (\nabla c)^2$, так как в принятом нами приближении поверхностного натяжения величины ∇c равны нулю всюду, за исключением межфазных границ, толщина которых много меньше, чем все характерные размеры элементов субструктуры комплекса. Из выражения (29.18) для ΔE следует, что ΔE стремится к нулю, если величина $|\bar{c}(\mathbf{k})|^2$ отлична от нуля в пределах стержней в обратном пространстве, отношение толщины к длине которых стремится к нулю, а направление параллельно единичным векторам $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$, удовлетворяющим уравнению

$$L(\mathbf{n}_0) = \min L(\mathbf{n}).$$

Для тех кубических твердых растворов, для которых $\Delta = (c_{11} - c_{12} - 2c_{44})/c_{44} < 0$ (они составляют большинство известных систем), $\mathbf{n}_0 \parallel \langle 100 \rangle$. Следовательно, минимальное значение энергии внутренних напряжений достигается тогда, когда функция $|\bar{c}(\mathbf{k})|^2$ отлична от нуля в пределах одного или нескольких стержней в обратном пространстве, имеющих направления, совпадающие с направлениями [100], [010] и [001]. Функция $|\bar{c}(\mathbf{k})|^2$ обладает таким свойством, если в пределах комплекса функция $c(\mathbf{r})$ имеет один из следующих трех видов:

$$c(\mathbf{r}) = c_1^{[001]}(z) + \bar{c}; \quad (29.22)$$

$$c(\mathbf{r}) = c_2^{[100]}(x) + c_2^{[010]}(y) + \bar{c}; \quad (29.23)$$

$$c(\mathbf{r}) = c_3^{[100]}(x) + c_3^{[010]}(y) + c_3^{[001]}(z) + \bar{c}, \quad (29.24)$$

где x, y, z — компоненты вектора \mathbf{r} на направления осей [100], [010] и [001] соответственно. Вне комплекса $c(\mathbf{r}) - \bar{c} \equiv 0$. Каждая из функций в правой части (29.22) — (29.24) описывает одномерную модуляцию состава в одном из направлений куба. Если обозначить характерную длину модуляции через d , а характерный размер комплекса в направлениях, перпендикулярных к направлению модуляции, через L , то толщина стержня в обратном пространстве, возникающего за счет этой модуляции, будет иметь порядок $1/L$, а длина — порядок $1/d$. Требование того, чтобы стержень был достаточно узким и длинным (отношение толщины стержня к длине мало), сводится к неравенству $d/L \ll 1$. Приняв его во внимание, можно утверждать, что минимум свободной энергии (29.19) с точностью до величин порядка d/L (порядок ΔE) совпадает с минимумом свободной энергии F_0 .

Минимизация F_0 при условии сохранения числа частиц в комплексе производится обычным образом (см. § 5) и приводит к следующему результату: минимум F_0 реализуется в том случае, если система расслаивается на две фазы, составы которых c_1^0 и c_2^0 отвечают точкам касания общей касательной к кривой $f(c)$, определяемой выражением (29.21). Так как удельная свободная

энергия (29.21) включает в себя энергию внутренних напряжений, то равновесные составы фаз c_1^0 и c_2^0 отвечают когерентной диаграмме равновесия. Из закона сохранения числа атомов следует, что на первую фазу приходится доля распавшегося объема $\gamma_1 = (c_2^0 - \bar{c}) / (c_2^0 - c_1^0)$, на вторую фазу — доля $(1 - \gamma_1) = (-c_1^0 + \bar{c}) / (c_2^0 - c_1^0)$.

В заключение этого параграфа установим связь между распределениями концентрации вида (29.22) — (29.24) и деформациями кристаллической решетки. Фурье-образ деформации, отсчитанной от состояния недеформированной матрицы, выражается через фурье-образы смещений следующей обычной формулой:

$$\tilde{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{k}) = \int \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r = \frac{i}{2} [k_j \tilde{u}_i(\mathbf{k}) + k_i \tilde{u}_j(\mathbf{k})], \quad (29.25)$$

где $\tilde{u}(\mathbf{k})$ — фурье-образ смещений. Выражение для фурье-образа смещений, являющихся решением уравнения упругого равновесия, было получено ранее (см. формулу (22.10)). Используя в (22.10) правила соответствия (29.11), получим:

$$\tilde{u}(\mathbf{k}) = -i\hat{G}(\mathbf{k}) \cdot 3Ku_0 | \mathbf{k} \rangle \tilde{c}(\mathbf{k}). \quad (29.26)$$

Подставляя (29.26) в (29.25) и учитывая (22.14), перепишем (29.25) в виде

$$\tilde{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{3Ku_0}{2} (n_i \Omega_{jl}(\mathbf{n}) n_l + n_j \Omega_{il}(\mathbf{n}) n_l) \tilde{c}(\mathbf{k}), \quad (29.27)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$. Фурье-оригинал функции (29.27) имеет вид

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3Ku_0}{2} \int [n_i \Omega_{jl}(\mathbf{n}) n_l + n_j \Omega_{il}(\mathbf{n}) n_l] \tilde{c}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (29.28)$$

Для одномерного распределения (29.22) функция $\tilde{c}(\mathbf{k})$ отлична от нуля в пределах узкого и длинного стержня в обратном пространстве, направленного вдоль оси [001]. Толщина этого стержня имеет порядок $2\pi/L$, длина — порядок $2\pi/d$. В этом случае $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k = [001]$. Используя последнее обстоятельство в (29.28), получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) &= \frac{3Ku_0}{2} [n_i \Omega_{jl}(\mathbf{n}) n_l + n_j \Omega_{il}(\mathbf{n}) n_l]_{\mathbf{n}=[001]} \int \tilde{c}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \\ &= \frac{3Ku_0}{2} [n_i \Omega_{jl}(\mathbf{n}) n_l + n_j \Omega_{il}(\mathbf{n}) n_l]_{\mathbf{n}=[001]} \Delta c(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{3Ku_0}{2} [n_i \Omega_{jl}(\mathbf{n}) n_l + n_j \Omega_{il}(\mathbf{n}) n_l]_{\mathbf{n}=[001]} c_1^{[001]} \mathbb{H}(z). \end{aligned} \quad (29.29)$$

Выражение (29.29) справедливо с точностью до малых поправок порядка $d/L \ll 1$.

Используя выражение (26.7) для компонент тензора $\Omega_{jl}(\mathbf{n})$ в кубической решетке, перепишем (29.29) в форме

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3K_{u0}}{c_{11}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} c_1^{[001]}(z). \quad (29.30)$$

Для двумерных распределений (29.23) функция $\tilde{c}(\mathbf{k})$ отлична от нуля в пределах двух стержней в обратном пространстве. Один из них параллелен оси [100], другой — оси [010]. Соответствующее выражение для $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3K_{u0}}{c_{11}} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} c_2^{[100]}(x) + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} c_2^{[010]}(y) \right]. \quad (29.31)$$

§ 30. Одномерная модулированная структура

Рассмотрим первоначально случай одномерной модуляции состава (29.22).

Распределение концентрации, описываемое функцией типа (29.22), обеспечивает минимум свободной энергии F_0 , если она принимает значение c_1^0 в объеме $\gamma_1 V$ и c_2^0 в объеме $(1 - \gamma_1) V$ (V — объем комплекса). Это означает, что комплекс разбивается на систему параллельных чередующихся пластин с составами c_1^0 и c_2^0 . Эти пластины перпендикулярны к направлению модуляции [001] и пересекают весь комплекс. Отношение суммы толщин пластин с составом c_1^0 к суммарной толщине всех пластин в комплексе с составами c_1^0 и c_2^0 равно γ_1 .

Легко видеть, что этими свойствами обладает бесчисленное множество пластинчатых распределений. Для того чтобы установить вид оптимального распределения (вид функции $c_1^{[001]}(z)$), необходимо из класса распределений концентрации, обеспечивающих минимум F_0 , отобрать то распределение, которое обеспечивает минимум суммы упругой энергии ΔE и энергии поверхностного натяжения на межфазных границах. Соответствующую вариационную задачу будем решать в два этапа.

На первом этапе будем искать распределения концентрации, обеспечивающие минимум упругой энергии ΔE при постоянном значении энергии поверхностного натяжения. Последнее дополнительное условие эквивалентно условию постоянства числа пластинчатых включений обеих фаз, целиком заполняющих комплекс, так как число включений однозначно связано с суммарной поверхностью межфазных границ, а следовательно, и с величиной энергии поверхностного натяжения. Подытоживая сказанное, можно сформулировать первую часть вариационной задачи следующим образом: оптимальное распределение, обеспечивающее минимум энергии ΔE , ищется среди распределений

концентрации, которые представляют собой «сэндвич», целиком заполняющий комплекс и составленный из пластинчатых включений двух фаз с составами c_1^0 и c_2^0 . Число включений в «сэндвиче» и отношение объемов фаз полагаются заданными.

В Приложении 4 показано, что минимум ΔE при указанных дополнительных условиях обеспечивается периодическим распределением концентрации, представляющим собой правильное чередование пластин с составами c_1^0 и c_2^0 . Все пластины одного сорта имеют одинаковую толщину (рис. 54). Отношение толщин пластин разного сорта равно γ . Период распределения a_0 определяется числом включений в комплексе, которое полагается заданным:

$$a_0 = L_z / N, \quad (30.1)$$

где L_z — размер комплекса в $\frac{1}{2}$ направлении модуляции (направление $[001]$), N — число элементарных ячеек распределения, которое укладывается на длине L_z . Легко видеть, что число включений каждого из сортов при полученном строении элементарной ячейки распределения равно N . Энергия ΔE , отвечающая оптимальному распределению, имеет вид (см. уравнение (4.П.16) Приложения 4)

$$\Delta E_0 = \frac{3K}{8\pi} u_0^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 A_0 a_0 S \alpha (\gamma), \quad (30.2)$$

где

$$\alpha = \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{|m|^3} \sin^2 \pi \gamma m,$$

$A_0 = -3K \cdot \Delta \cdot (c_{11} - c_{12}) / c_{11}^2$ — положительная константа, S — площадь цилиндрической поверхности, параллельной направлению модуляции $[001]$, ограничивающей комплекс.

Единственным еще не определенным параметром в уравнении (30.2) является период модуляции a_0 , однозначно связанный с произвольно заданным нами числом включений. Величина периода a_0 должна быть определена на втором этапе решения вариационной задачи. Второй этап заключается в определении минимума суммы упругой энергии ΔE_0 (30.2) и энергии поверхностного натяжения

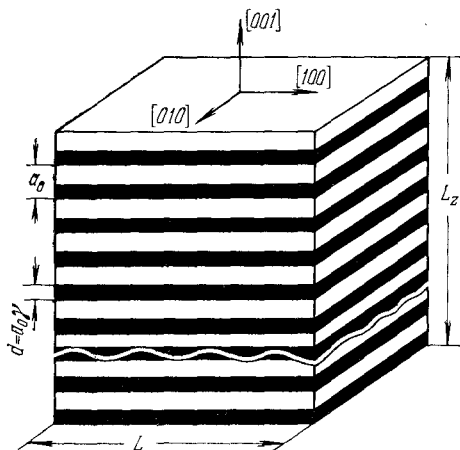


Рис. 54. Одномерная модулированная структура.

всех межфазных границ по плоскостям (001)

$$E_S = 2\gamma_{(001)}V/a_0 \quad (30.3)$$

($\gamma_{(001)}$ — коэффициент поверхностного натяжения, V — объем комплекса) по числу включений или, что то же самое, по периоду a_0 .

Минимизируя сумму энергии (30.2) и (30.3) по a_0 (свободная энергия F_0 не зависит от a_0 , а потому может не учитываться при минимизации), получим:

$$a_0 = \sqrt{r_0 L}, \quad (30.4)$$

где

$$r_0 = \frac{16\pi\gamma_{(001)}}{3Ku_0^2(c_1^0 - c_2^0)^2\alpha(\gamma)A_0}$$

есть постоянная материала, имеющая размерность длины, $L = V/S$ — характерная продольная протяженность пластин. Условие применимости настоящего рассмотрения $d/L \sim a_0/L \ll 1$ с помощью (30.4) можно представить в виде

$$(r_0/L)^{1/2} \ll 1. \quad (30.5)$$

§ 31. Двухмерная модулированная структура

Как было показано в § 29, кроме одномерных распределений типа (29.22) минимум объемной свободной энергии обеспечивают также двухмерные распределения типа (29.23). Для этих распределений свободная энергия, пропорциональная объему, имеет вид (29.20). Последнее связано с тем обстоятельством, что поправка ΔE в выражении для свободной энергии (29.16) есть, как и в одномерном случае, малая величина, имеющая порядок $d/L \ll 1$, где d — характерный масштаб неоднородности. Необходимым условием сосуществования фаз в гетерогенном твердом растворе является равенство их химических потенциалов. Это условие можно выразить в виде уравнения

$$\frac{df}{dc} = \mu, \quad (31.1)$$

где $f(c)$ — эффективная плотность свободной энергии (29.21), μ — неопределенный множитель Лагранжа, играющий роль химического потенциала. Уравнение (31.1) определяет концентрации фаз, которые могут сосуществовать одновременно, и в общем случае имеет три решения (см. рис. 55): $c_1(\mu)$, $c_2(\mu)$, $c_3(\mu)$. Двухмерное

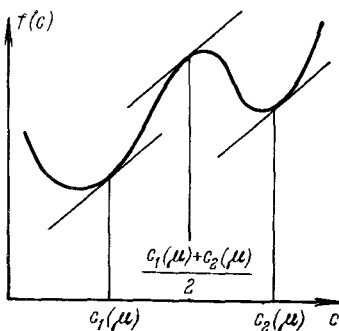


Рис. 55. Графическое решение уравнения (31.1).

распределение (29.23) будет принимать три значения только в том случае, если каждая из функций $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ принимает только два значения $[c_1(\mu) - \bar{c}]/2$ и $[c_2(\mu) - \bar{c}]/2$. При этом $c_1(\mu)$ и $c_2(\mu)$ — два значения концентрации $c(\mathbf{r})$, а третье значение равно $[c_1(\mu) + c_2(\mu)]/2$. Равенство

$$\frac{c_1(\mu) + c_2(\mu)}{2} = c_3(\mu), \quad (31.2)$$

где $c_3(\mu)$ — третье решение (31.1), представляет собой уравнение для определения μ .

Обозначим через γ_1 долю объема комплекса V , внутри которого $c_2^{[100]}(x)$ принимает значение $(c_1 - \bar{c})/2$, и через γ_2 — долю объема V , внутри которого $c_2^{[010]}(y)$ принимает значение $(c_2 - \bar{c})/2$. Тогда объем фазы с составом c_1 равен $\gamma_1\gamma_2V$, с составом c_2 равен $(1 - \gamma_1)(1 - \gamma_2)V$; наконец, объем фазы с составом $(c_1 + c_2)/2$ равен $(\gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_1\gamma_2)V$. В этом случае условие сохранения числа частиц имеет вид

$$c_1\gamma_1\gamma_2 + c_2(1 - \gamma_1)(1 - \gamma_2) + \frac{c_1 + c_2}{2}(\gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_1\gamma_2) = \bar{c}, \quad (31.3)$$

или

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \frac{2(c_2 - \bar{c})}{c_2 - c_1}, \quad (31.4)$$

а свободная энергия F_0 определяется соотношением

$$F_0 = V \left[f(c_1)\gamma_1\gamma_2 + f(c_2)(1 - \gamma_1)(1 - \gamma_2) + f\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right)(\gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_1\gamma_2) \right]. \quad (31.5)$$

Используя (31.4) в (31.5), получим:

$$F_0 = V \left\{ 2 \left[\frac{f(c_1) + f(c_2)}{2} - f\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right) \right] \gamma_1 \left(\frac{2(c_2 - \bar{c})}{c_2 - c_1} - \gamma_1 \right) + f(c_2) - f(c_2) \frac{2(c_2 - \bar{c})}{c_2 - c_1} \right\}. \quad (31.6)$$

От значения параметра γ_1 зависит только первое слагаемое (31.6). Так как

$$\frac{f(c_1) + f(c_2)}{2} - f\left(\frac{c_1 + c_2}{2}\right) < 0$$

(это видно из рис. 55), то первое слагаемое в (31.6) принимает минимальное значение, если

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \frac{c_2 - \bar{c}}{c_2 - c_1}. \quad (31.7)$$

Полученные ограничения на вид функций $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ еще не полностью определяют вид $c(\mathbf{r})$: имеется бесчисленное множество функций вида (29.23), удовлетворяющих полученным огра-

ничениям, относительно которых значение свободной энергии F_0 вырождено. По этой причине для полного выяснения вида функции $c(\mathbf{r})$ требуется, как и в одномерном случае, минимизировать ранее не учтенные дополнительные слагаемые в свободной энергии: упругую энергию ΔE , пропорциональную площади внешней границы комплекса, и поверхностную энергию межфазных границ E_S . Из (29.18) и (29.23) следует, что величина ΔE для двухмерного распределения распадается на сумму двух величин

$$\Delta E = \Delta E^{[100]} + \Delta E^{[010]}, \quad (31.8)$$

характеризующих соответствующие одномерные распределения в направлениях [100] и [010]. По этой причине задача минимизации величины ΔE для двухмерного распределения при заданном объеме V и заданном числе межфазных границ (числе включений) сводится к рассмотренной в Приложении 4 задаче о минимизации ΔE для одномерного распределения. Таким образом, можно утверждать, что минимум ΔE реализуется, если $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ — периодические функции того же вида, что и в одномерном случае. Соответствующие минимальные значения $\Delta E^{[100]}$ и $\Delta E^{[010]}$ определяются равенствами типа (30.2):

$$\Delta E_0^{[100]} = \frac{3K}{8\pi} u_0^2 \left(\frac{c_1 - c_2}{2} \right)^2 A_0 \alpha(\gamma) S_{[100]} a_{[100]}, \quad (31.9)$$

$$\Delta E_0^{[010]} = \frac{3K}{8\pi} u_0^2 \left(\frac{c_1 - c_2}{2} \right)^2 A_0 \alpha(\gamma) S_{[010]} a_{[010]}, \quad (31.10)$$

где $S_{[100]}$, $S_{[010]}$ и $a_{[100]}$, $a_{[010]}$ — площади внешних поверхностей комплексов и периоды одномерных распределений, параллельных направлениям [100] и [010]. В (31.9) и (31.10) принято во внимание то обстоятельство, что амплитуды одномерных концентрационных распределений $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ в два раза меньше, чем амплитуды одномерного распределения, и равны $c_1/2$ и $c_2/2$.

Рассмотрим для простоты случай, когда коэффициент поверхностного натяжения γ на межфазных границах пропорционален квадрату разности концентраций сопрягающихся фаз:

$$\gamma = \xi (c_1 - c_2)^2. \quad (31.11)$$

Здесь коэффициент ξ имеет порядок $\kappa T_0/b^2$, где T_0 — температура фазового превращения, κ — постоянная Больцмана, b — параметр решетки сплава. Формула (31.11) всегда справедлива при малой величине скачка концентрации на межфазных границах $\left(\frac{|c_1 - c_2|}{(c_1 + c_2)/2} \ll 1 \right)$, а также в том случае, когда концентрация на границах имеет резкий скачок.

Если принять формулу (31.11), то легко убедиться в том, что энергия поверхностного натяжения двухмерного распределения, как и упругая энергия ΔE , может быть представлена в виде

суммы поверхностных энергий типа (30.3), отвечающих двум одномерным распределениям:

$$E_S = \frac{\gamma_{(0\cdot1)}V}{2a_{[100]}} + \frac{\gamma_{(01)\cdot}V}{2a_{[010]}}. \quad (31.12)$$

Значение каждого из слагаемых в (31.12) (поверхностных энергий, связанных с одномерными модуляциями $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$) в четыре раза меньше, чем значение соответствующей поверхностной энергии (30.3), связанной с одномерной модуляцией $c_1^{[001]}(z)$ (см. выражения (29.22) и (29.23)). Последнее связано с тем обстоятельством, что амплитуды одномерных модуляций $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ в двухмерном случае (29.23) равны $(c_1 - \bar{c})/2$ и $(c_2 - \bar{c})/2$, т. е. в два раза меньше, чем амплитуды $c_1 - \bar{c}$ и $c_2 - \bar{c}$ в соответствующем одномерном случае.

Из (31.8) и (31.12) следует, что величины $a_{[100]}$ и $a_{[010]}$ можно определять независимо друг от друга, минимизируя сумму (31.9), (31.8), (31.12) по $a_{[100]}$ и $a_{[010]}$. Процедура, полностью аналогичная той, которая проводилась для одномерного случая, дает:

$$a_{[100]} = \sqrt{r_0 L_{[100]}}, \quad a_{[010]} = \sqrt{r_0 L_{[010]}}, \quad (31.13)$$

где

$$L_{[100]} = V/S_{[100]}, \quad L_{[010]} = V/S_{[010]} \quad (31.14)$$

характерные размеры комплекса в направлениях, перпендикулярных к направлениям [100] и [010]. Так как с точки зрения симметрии системы направления [100] и [010] равноправны во всех отношениях, то можно ожидать, что $L_{[100]} \approx L_{[010]}$. Последнее в силу (31.13) будет свидетельствовать о том, что $a_{[100]} = a_{[010]} = a_0$.

Таким образом, комплекс будет представлять собой двухмерную квадратную периодическую решетку в плоскости (001) матрицы, узлами которой служат стержни квадратного сечения двух фаз с составами c_1 и c_2 , близкими к равновесному, и стержни прямоугольного сечения со средним составом, близким к составу однородного твердого раствора $(c_1 + c_2)/2$. Все стержни вытянуты в направлении [001], перпендикулярном к плоскости квадратной сетки (рис. 56). Двухмерная модулированная структура, изображенная на рис. 56, представляет собой результат наложения двух одномерных структур, изображенных на рис. 54. Поэтому двухмерная структура, так же как и одномерная, является доменной. Механизм ее образования в точности соответствует механизму, разобранным в §§ 28 и 30.

Минимум свободной энергии двухмерного распределения, найденный на классе функций (29.23), отвечает трехфазному составу комплекса и поэтому не обеспечивает абсолютного минимума свободной энергии: одна из структурных составляющих комплекса имеет состав $(c_1 + c_2)/2$, близкий к составу нераспавшейся мат-

рицы. Абсолютным минимумом, как было показано в § 30, обладает одномерное двухфазное распределение. По этой причине распределение, изображенное на рис. 56, может быть лишь метастабильным, т. е. устойчивым относительно малых вариаций тонкой структуры. Для того чтобы убедиться в метастабильном характере полученного оптимального двухмерного распределения, необходимо исследовать изменение свободной энергии этого распределения при малых вариациях концентрации, выводящих распределение концентрации из класса функций (29.23). При этом достаточно проанализировать лишь самые «опасные» вариации, которые приводят к максимальному выигрышу в объемной свободной энергии и к минимальному проигрышу в упругой и поверхностной свободной энергии.

Максимальный выигрыш в объемной свободной энергии связан с распадом стержней, имеющих средний состав $(c_1 + c_2)/2$, близкий к составу исходного однородного твердого раствора. Как видно из рис. 55, состав $(c_1 + c_2)/2$ отвечает вышуклому участку кривой плотности свободной энергии. Это означает, что с точки зрения

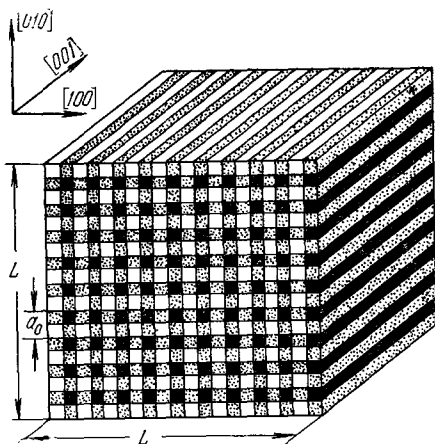


Рис. 56. Схема двумерной модулированной структуры.

объемной свободной энергии стержни среднего состава находятся в неустойчивом состоянии (ниже спинодали). Метастабильная устойчивость этих стержней возможна лишь за счет учета вкладов упругой и поверхностной энергии, которые препятствуют распаду. Каждый такой стержень может быть рассмотрен как комплекс, имеющий состав $\langle c \rangle = (c_1 + c_2)/2$ и размеры $\gamma_1 a_0$, $(1 - \gamma_1) a_0$, L_z . Как было показано в § 30, максимальное уменьшение свободной энергии может быть достигнуто, если комплекс превращается в «сэндвич», состоящий из чередующихся через одну пластинок двух равновесных фаз, параллельных одной из плоскостей куба $\{100\}$. В данном случае это будут пластинки, расположенные по плоскостям (001) , перпендикулярным к оси стержня. Полное изменение свободной энергии при таком распаде равно сумме изменений объемной свободной энергии, поверхностной энергии, связанной с образованием межфазных границ при распаде в стержне, и энергии внутренних напряжений ΔE .

Изменение объемной свободной энергии при распаде равно

$$\Delta F = [\gamma_1 a_0 (1 - \gamma_1) a_0 L_z] \Delta f, \quad (31.15)$$

где

$$\Delta f = f(c_1^0) \gamma + f(c_2^0) (1 - \gamma) - f(\langle c \rangle), \quad (31.16)$$

$\gamma = \frac{c_2^0 - \langle c \rangle}{c_2^0 - c_1^0}$ — объемная доля фазы с составом c_1^0 , выделяющейся при распаде в стержне среднего состава, $\gamma_1 a_0 \cdot (1 - \gamma_1) a_0 \cdot L_z$ — объем одного стержня.

Поверхностная энергия на границах между пластинками, образующими один «сэндвич», равна, как это следует из (30.3), величине

$$\frac{2\gamma_{1(001)} \gamma_1 a_0 \cdot (1 - \gamma_1) a_0 L_z}{a_{[001]}}, \quad (31.17)$$

где $a_{[001]}$ — период модуляции в направлении оси стержня [001]. Из (30.2) следует, что энергия внутренних напряжений равна

$$\frac{3K}{8\pi} u_0^2 (c_1^0 - c_2^0) A_0 a (\gamma) 2a_0 L_z a_{[001]}, \quad (31.18)$$

где $2a_0 L_z$ — поверхность стержня, параллельная оси [001]. Используя определение r_0 в (30.4), перепишем (31.18) в форме

$$\frac{2\gamma_{(001)}}{r_0} 2a_0 L_z a_{[001]}. \quad (31.19)$$

Период $a_{[001]}$ определяется выражением (30.4), которое применительно к рассматриваемому здесь случаю имеет вид

$$a_{[001]} = \sqrt{r_0 a_0}. \quad (31.20)$$

Складывая выражения (31.15), (31.17) и (31.19) и учитывая (31.20), получим полное изменение свободной энергии при распаде:

$$\Delta F = \Delta f \gamma_1 (1 - \gamma_1) a_0^2 L_z + \frac{2\gamma_{(001)} a_0^{3/2} L_z}{\sqrt{r_0}} [2 + \gamma_1 (1 - \gamma_1)], \quad (31.21)$$

где $\Delta f < 0$. Условие устойчивости однородного состояния областей комплекса, имеющих состав $\langle c \rangle = (c_1 + c_2)/2$, можно выразить в форме неравенства

$$\Delta f \gamma_1 (1 - \gamma_1) a_0^2 L_z + \frac{2\gamma_{(001)} a_0^{3/2} L_z}{\sqrt{r_0}} [2 + \gamma_1 (1 - \gamma_1)] > 0, \quad (31.22)$$

означающего, что распад приводит к возрастанию свободной энергии.

Неравенство (31.22) можно переписать в виде

$$a_0 < \frac{4\gamma_{(001)}^2}{r_0 (\Delta f)^2} \left[\frac{2 + \gamma_1 (1 - \gamma_1)}{\gamma_1 (1 - \gamma_1)} \right]^2, \quad (31.23)$$

если учесть, что $\Delta f < 0$. Из неравенства (31.23) следует, что двухмерная структура, изображенная на рис. 5б, устойчива при

малых периодах модуляции a_0 и малых переохлаждениях (малых значениях Δf).

Из определений (30.4) и (31.16) для r_0 и Δf следует, что при малых различиях δc в составах выделяющихся фаз имеют место соотношения

$$r_0 \sim \frac{\gamma_{(001)}}{\lambda u_0^2 |\Delta| (\delta c)^2}; \quad \Delta f \sim \left(\frac{d^2 f}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} (\delta c)^2. \quad (31.24)$$

Принимая во внимание (31.24), можно оценить правую часть неравенства (31.23):

$$\frac{4\gamma_{(001)}^2}{r_0 (\Delta f)^2} \left[\frac{2 + \gamma_1 (1 - \gamma_1)}{\gamma_1 (1 - \gamma_1)} \right]^2 \sim \frac{\gamma_{(001)} \lambda u_0^2 |\Delta|}{\left[\left(\frac{d^2 f}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} \right]^2} \cdot \frac{1}{(\delta c)^2}. \quad (31.25)$$

Из (31.25) следует, что при $\delta c \rightarrow 0$ правая часть неравенства (31.23) стремится к бесконечности и неравенство (31.23) выполняется при любых значениях периода модуляции a_0 . Последнее означает, что стержни промежуточного состава $\langle c \rangle$ устойчивы относительно бесконечно малых флюктуаций состава. Так как

$$\left(\frac{d^2 f}{dc^2} \right)_{c=c_1} > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d^2 f}{dc^2} \right)_{c=c_2} > 0,$$

то этот же вывод можно сделать относительно стержней, имеющих составы c_1 и c_2 . Итак, двухмерная модулированная структура устойчива относительно локальных флюктуаций состава.

Для того чтобы убедиться в том, что двухмерная модулированная структура является метастабильной, остается проверить ее устойчивость относительно малых изменений состава ее трех структурных составляющих.

Изменение объемной свободной энергии (31.5) при малых изменениях состава

$$c_1 \rightarrow c_1 + \delta c_1, \quad c_2 \rightarrow c_2 + \delta c_2 \quad \text{и} \quad \langle c \rangle = \frac{c_1 + c_2}{2} \rightarrow \frac{c_1 + c_2}{2} + \delta c_3$$

можно представить в виде двух первых членов ряда по δc_1 , δc_2 и δc_3 :

$$\begin{aligned} \delta F_0 = & \left[\gamma_1 \gamma_2 \frac{df(c_1)}{dc_1} \delta c_1 + (1 - \gamma_1) (1 - \gamma_2) \frac{df(c_2)}{dc_2} \delta c_2 + \right. \\ & \left. + (\gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_1 \gamma_2) \left(\frac{df}{dc} \right)_{\langle c \rangle} \delta c_3 \right] V + \frac{1}{2} \left[\gamma_1 \gamma_2 \frac{d^2 f(c_1)}{dc_1^2} \delta c_1^2 + \right. \\ & \left. + (1 - \gamma_1) (1 - \gamma_2) \frac{d^2 f(c_2)}{dc_2^2} \delta c_2^2 + (\gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_1 \gamma_2) \left(\frac{d^2 f(c)}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} \delta c_3^2 \right] V. \end{aligned} \quad (31.26)$$

Так как, по определению,

$$\frac{df(c_1)}{dc_1} = \frac{df(c_2)}{dc_2} = \left(\frac{df(c)}{dc} \right)_{\langle c \rangle} = \mu$$

см. уравнения (31.1), (31.2)), то, принимая во внимание условие сохранения числа атомов (31.3), можно убедиться, что первое слагаемое в (31.26) равно нулю. Таким образом, первый исчезающий член разложения δF_0 имеет вид

$$\delta F_0 = \frac{1}{2} \left[\gamma_1 \gamma_2 \frac{d^2 f(c_1)}{dc_1^2} \delta c_1^2 + (1 - \gamma_1)(1 - \gamma_2) \frac{d^2 f(c_2)}{dc_2^2} \delta c_2^2 + \right. \\ \left. + (\gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_1 \gamma_2) \left(\frac{d^2 f(c)}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} \delta c_3^2 \right] V. \quad (31.27)$$

Выражение (31.27) упрощается, если учесть в нем соотношение (31.7):

$$\delta F_0 = \frac{1}{2} \left[\gamma_1^2 \frac{d^2 f(c_1)}{dc_1^2} \delta c_1^2 + (1 - \gamma_1)^2 \frac{d^2 f(c_2)}{dc_2^2} \delta c_2^2 + \right. \\ \left. + 2\gamma_1(1 - \gamma_1) \left(\frac{d^2 f(c)}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} \delta c_3^2 \right] V. \quad (31.28)$$

Так как

$$\frac{d^2 f(c_1)}{dc_1^2} > 0, \quad \frac{d^2 f(c_2)}{dc_2^2} > 0, \quad \text{а} \quad \left(\frac{d^2 f(c)}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} < 0,$$

то «опасными» являются вариации состава δc_3 : только они ведут к уменьшению свободной энергии F_0 . Если бы функция (31.28) описывала полное изменение свободной энергии, пропорциональной объему, то двухмерная модулированная структура была бы неустойчивой относительно изменений δc_3 состава $\langle c \rangle = (c_1 + c_2)/2$. Необходимо, однако, иметь в виду, что изменение состава $\langle c \rangle$ выводит функцию распределения концентрации из класса функций (29.22) и, следовательно, приводит к возрастанию упругой энергии, которое не описывается формулой (31.28). Добавочный член в упругой энергии, пропорциональный объему областей с составом $\langle c \rangle$, имеет вид

$$\delta E = 3\alpha_1 K u_0^2 2\gamma_1(1 - \gamma_1) V \cdot \delta c_3^2, \quad (31.29)$$

где α_1 — безразмерная константа порядка единицы. Складывая (31.29) и (31.28) и рассматривая только наиболее «опасные» вариации δc_3 , получим полное изменение свободной энергии:

$$\delta F + \delta E = 2\gamma_1(1 - \gamma_1) V \delta c_3^2 \left[\left(\frac{d^2 f}{dc^2} \right)_{c = \frac{c_1 + c_2}{2}} + 3\alpha_1 K u_0^2 \right]. \quad (31.30)$$

Условие устойчивости сводится к требованию, чтобы изменение свободной энергии (31.30) при малом изменении состава δc_3 было бы положительным. Последнее имеет место, если

$$-\left(\frac{d^2 f}{dc^2} \right)_{\langle c \rangle} < 3\alpha_1 K u_0^2. \quad (31.31)$$

Таким образом, двухмерная модулированная структура, схематически представленная на рис. 56, является метастабильной, если одновременно выполняются неравенства (31.23) и (31.31). Эти неравенства выражают требования: 1) малости периода модулированной структуры, 2) малости переохлаждения сплава в двухфазную область, 3) большого размерного эффекта (больших значений коэффициента концентрационного расширения кристаллической решетки $u_0 = \frac{db}{bdc}$).

§ 32. Трехмерная модулированная структура

Функция (29.24) описывает трехмерные распределения концентрации. Она принимает самое меньшее четыре значения c_1 , c_2 , $(c_1 + 2c_2)/3$, $(2c_1 + c_2)/3$ при специальных условиях, когда все три функции $c_3^{[100]}(x)$, $c_3^{[010]}(y)$ и $c_3^{[001]}(z)$ принимают по два значения $(c_1 - \bar{c})/3$ и $(c_2 - \hat{c})/3$. Таким образом, минимальное число фаз, описываемых распределением (29.24), равно четырем. В то же время необходимое условие равновесия фаз (31.1) допускает сосуществование максимум трех фаз. Поэтому трехмерное распределение типа (29.24) не может обеспечить даже условного минимума свободной энергии. Ниже, однако, будет показано, что существует устойчивая трехмерная модулированная структура, геометрия которой тесно связана с геометрией двухмерной структуры, обсуждавшейся в предыдущем параграфе. Эта структура, как и две предыдущие, является разновидностью устойчивой системы упругих концентрационных доменов.

Изменение знака неравенства (31.23) на противоположный приводит к разрушению двухмерной периодической системы, описываемой функцией (29.23), и к образованию структуры, в которой стержни с промежуточным составом $(c_1 + c_2)/2$ оказываются модулированными по составу в направлении оси стержня [001]. В дальнейшем, для краткости, будем называть эту модуляцию вторичной. Соответствующий этой модуляции вторичный распад сводится к превращению распадающихся стержней в «сэндвичи» — пачки периодически чередующихся пластинок обеих фаз, расположенных нормально к направлению стержней [001] и имеющих равновесный фазовый состав c_1^0 и c_2^0 соответственно. Вторичный распад обеспечивает переход системы из трехфазного в двухфазное состояние, если составы c_1 и c_2 становятся равными c_1^0 и c_2^0 соответственно. Смесь двух фаз, имеющих составы c_1^0 и c_2^0 , как было показано в § 29, обеспечивает абсолютный минимум объемной свободной энергии F_0 .

Для того чтобы описать распределение концентрации в системе, подвергшейся вторичному распаду, необходимо к двухмерному распределению типа (29.23) добавить функцию $c_3^{[001]}(x, y, z)$, отличную от нуля лишь в стержнях среднего состава $(c_1^0 + c_2^0)/2$

и модулирующую этот состав в направлении оси [001] (оси z).
При этом

$$c(\mathbf{r}) = \bar{c} + [c_2^{[100]}(x) + c_2^{[010]}(y)] + c_3^{[001]}(x, y; z). \quad (32.1)$$

Если характерная длина модуляции в направлении оси [001] много меньше характерных размеров двумерной модуляции $c_2^{[100]}(x) + c_2^{[010]}(y)$, т. е.

$$\frac{a_{[001]}}{a_{[100]}} \sim \frac{a_{[001]}}{a_{[010]}} \ll 1, \quad (32.2)$$

и среднее от $c_3^{[001]}(x, y; z)$ по z равно нулю, т. е.

$$\frac{1}{L_z} \int_0^{L_z} c_3^{[001]}(x, y; z) dz = 0$$

(L_z — размер комплекса в направлении оси [001]), то объемная часть свободной энергии определяется выражением (29.20).

Последний вывод следует из выражений (29.12) и (29.19) (если выполняется условие (32.2), то фурье-образ $\bar{c}(\mathbf{k})$, отвечающий распределению (32.1), отличен от нуля для направлений вектора \mathbf{k} , близких к направлениям [100], [010] и [001]). Отклонение вектора \mathbf{k} от этих направлений приводит к асимптотически малым вкладом в интеграл (29.12). Эти вклады имеют порядок

$$\frac{a_{[100]}}{L_{[100]}} \ll 1, \quad \frac{a_{[010]}}{L_{[010]}} \ll 1 \quad \text{и} \quad \frac{a_{[001]}}{a_{[100]}} \sim \frac{a_{[001]}}{a_{[010]}} \gg 1.$$

Если же вектор \mathbf{k} не отклоняется от направлений симметрии [100], [010] и [001], то интеграл (29.12) определяется выражением (29.17), а свободная энергия, пропорциональная объему, — выражением (29.20).

Объемная свободная энергия F_0 , как было показано в § 29, принимает минимальное значение, если система образует двухфазную смесь с равновесными составами фаз c_1^0 и c_2^0 . Таким образом, минимум F_0 реализуется в том случае, когда функция $c(\mathbf{r})$, определяемая выражением (32.1), принимает два значения c_1^0 и c_2^0 . Это, в свою очередь, возможно, если каждая функция $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ принимает только два значения $(c_1^0 - \bar{c})/2$ и $(c_2^0 - \bar{c})/2$, а функция $c_3^{[001]}(x, y; z)$ — два значения $\pm (c_2^0 - c_1^0)/2$. При условии (32.2) поправка ΔE к объемной свободной энергии F_0 (см. выражение (29.18)) распадается, как и в двумерном случае, на сумму трех поправок, каждая из которых отвечает своему одномерному распределению:

$$\Delta E = \Delta E^{[100]} + \Delta E^{[010]} + \Delta E^{[001]}. \quad (32.3)$$

Поправки $\Delta E^{[100]}$, как было показано в § 31, принимают минимальные значения в тех случаях, когда соответствующие им одно-

мерные распределения описываются периодическими функциями $c_2^{[100]}(x)$ и $c_2^{[010]}(y)$ с периодами $a_{[100]}$ и $a_{[010]}$. Энергии $\Delta E_0^{[100]}$ и $\Delta E_0^{[010]}$, отвечающие этим распределениям, определяются выражениями (31.9) и (31.10).

Что же касается энергии $\Delta E^{[001]}$, то она представляет собой сумму энергий, отвечающих одномерным распределениям — «сэндвичам», состоящим из чередующихся пластинок, имеющих составы c_1^0 и c_2^0 . По этой причине энергия $\Delta E^{[001]}$ принимает минимальное значение, если энергия $\Delta E_{\text{сэндв}}$, отвечающая каждому

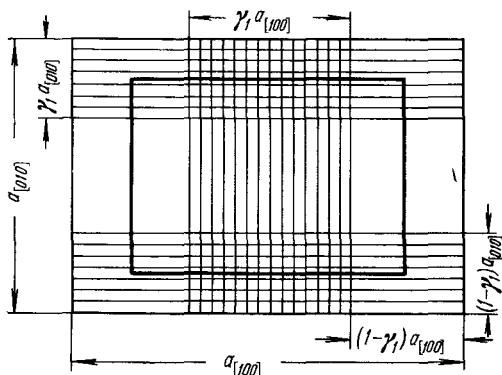


Рис. 57. Элементарная ячейка двухмерной вторично модулированной структуры в сечении (001). Горизонтальная штриховка показывает первый «сэндвич», вертикальная штриховка — второй «сэндвич».

«сэндвичу», минимальна. Так как каждый «сэндвич», по существу, представляет собой одномерную модулированную структуру, то к нему в полной мере относятся результаты, полученные в § 30. В частности, к нему относится вывод о том, что упругая энергия принимает минимальное значение, если «сэндвич» состоит из периодически чередующихся пластинок двух равновесных фаз. Минимальная энергия каждого такого «сэндвича» определяется выражением (30.2). Для двух типов «сэндвичей», находящихся в одной элементарной ячейке функции $c_2^{[100]}(x) + c_2^{[010]}(y)$ (см. рис. 57), выражение (30.2) можно переписать в форме

$$\Delta E_{\text{сэндв}}^0 = \frac{3Ku_0^2}{8\pi} (c_1^0 - c_2^0)^2 A_0 \alpha (\gamma_3) a_{[001]} 2 [\gamma_1 a_{[100]} + (1 - \gamma_1) a_{[010]}] L_z, \quad (32.4)$$

$$\Delta E_{\text{сэндв}}^0 = \frac{3Ku_0^2}{8\pi} (c_1^0 - c_2^0)^2 A_0 \alpha (\gamma_3) a_{[001]} 2 [\gamma_1 a_{[010]} + (1 - \gamma_1) a_{[100]}] L_z, \quad (32.5)$$

где

$$2 [\gamma_1 a_{[100]} + (1 - \gamma_1) a_{[010]}] L_z \text{ и } 2 [\gamma_1 a_{[010]} + (1 - \gamma_1) a_{[100]}] L_z$$

— площади внешних поверхностей «сэндвичей», параллельных оси [001], γ_3 — отношение объема фазы с составом c_2^0 к общему объему «сэндвича». Так как

$$c_3^{[001]}(x, y; z) = \pm \frac{c_1^0 - c_2^0}{2} \quad \text{и} \quad \int_0^{L_z} dz c_3(x, y; z) = 0, \quad (32.6)$$

то $\gamma_3 = 1/2$, т. е. толщины пластинок двух равновесных фаз, образующих «сэндвичи», равны друг другу.

Полную энергию $\Delta E_0^{[001]}$ можно получить, умножая сумму энергий (32.4) и (32.5) двух «сэндвичей», приходящихся на одну элементарную ячейку в плоскости (001), на число этих элементарных ячеек, равное $S_{(001)}/a_{[100]} \cdot a_{[010]}$ (здесь $S_{(001)}$ — площадь сечения комплекса плоскостью (001)). В результате получим:

$$\Delta E_0^{[001]} = \frac{3Kv_0^2}{8\pi} (c_1^0 - c_2^0)^2 A_0 \alpha \left(\frac{1}{2} \right) a_{[001]} \left(\frac{2}{a_{[100]}} + \frac{2}{a_{[010]}} \right) V, \quad (32.7)$$

где $V = S_{(001)} L_z$ — объем комплекса.

Следует заметить, что при выводе формулы (32.7) не учитывался вклад энергии упругого взаимодействия «сэндвичей» друг с другом. Этот вклад асимптотически мал и имеет порядок $\exp(-a_{[100]}/a_{[001]})$.

Для определения равновесных периодов $a_{[100]}$, $a_{[010]}$ и $a_{[001]}$ следует учесть вклад в свободную энергию поверхностного натяжения на всех межфазных границах внутри комплекса.

Из геометрических соображений следует, что суммарная поверхностная энергия всех межфазных границ, параллельных плоскостям (100) и (010), равна

$$E_S^{[100]} + E_S^{[010]} = \gamma_{(001)} V \left(\frac{1}{a_{[100]}} + \frac{1}{a_{[010]}} \right). \quad (32.8)$$

Суммарная поверхностная энергия всех межфазных границ, параллельных плоскости (001) и связанных со вторичной модуляцией, равна

$$E_S^{[001]} = \frac{2\gamma_{(001)} \cdot 2\gamma_1 (1 - \gamma_1) V}{a_{[001]}}, \quad (32.9)$$

где $2\gamma_1(1 - \gamma_1)V$ — объем областей, подвергшихся вторичному распаду.

Минимизируя сумму упругих энергий $\Delta E^{[100]} + \Delta E^{[010]} + \Delta E^{[001]}$ и поверхностных энергий $E_S^{[100]} + E_S^{[010]} + E_S^{[001]}$ (сумму выражений (31.9), (31.10), (32.7) — (32.9)) по $a_{[100]}$, $a_{[010]}$, $a_{[001]}$ при условии, что $L_{[100]} = L_{[010]}$, получим:

$$a_0 = a_{[100]} = a_{[010]} = \sqrt{2 \left(r_0 + 4 \frac{\alpha^{(1/2)}}{\alpha(\gamma_1)} a_{[001]} \right)} L_z, \quad (32.10)$$

$$a_{[001]} = \sqrt{r_0 \cdot 2\gamma_1 (1 - \gamma_1) \frac{\alpha(\gamma_1)}{\alpha^{(1/2)}}} a_0, \quad (32.11)$$

где

$$r_0 = \frac{16\pi\gamma_{(001)}}{3Ku_0^2 \alpha(\gamma_1)(c_1^0 - c_2^0)^2}.$$

Решение уравнений (32.10) и (32.11) можно представить в простой форме, если реализуется неравенство

$$\sqrt[3]{r_0/L_z} \ll 1. \quad (32.12)$$

Это решение имеет вид

$$a_0 = 4L_z \left\{ \left[2 \frac{\alpha(1/2)}{\alpha(\gamma_1)} \gamma_1 (1 - \gamma_1) \right]^{1/3} \sqrt[3]{\frac{r_0}{L_z}} \left[1 + O\left(\sqrt[3]{\frac{r_0}{L_z}}\right) \right] \right\}, \quad (32.13)$$

где $O(\sqrt[3]{r_0/L_z})$ есть малая поправка порядка $\sqrt[3]{r_0/L_z}$. Можно убедиться в том, что неравенство (32.12) не является дополнительным ограничением, необходимым лишь для того, чтобы найти простое выражение для периода модуляции a_0 . Оно диктуется, в первую очередь, условием применимости теории (32.2). Используя решение (32.13) и (32.11), получим, что

$$\frac{a_{[001]}}{a_0} = \frac{1}{2} \left[2\gamma_1 (1 - \gamma_1) \left(\frac{\alpha(\gamma_1)}{\alpha(1/2)} \right)^2 \right]^{1/3} \sqrt[3]{\frac{r_0}{L_z}}. \quad (32.14)$$

Из неравенства (32.2) и соотношения (32.14) вытекает неравенство (32.12).

Из выражений (32.13) и (32.11) следует, что период вторичной модуляции $a_{[001]}$ связан с размерами комплекса законом кубического, а не квадратного корня:

$$a_{[001]}^0 = 2 \left[2\gamma_1^2 (1 - \gamma_1)^2 \times \right. \\ \left. \times \frac{\alpha(\gamma_1)}{\alpha(1/2)} \right]^{1/3} \sqrt[3]{r_0^2 L_z}.$$

Полученные результаты позволяют представить трехмерную модулированную структуру в виде, схематически изображенном на рис. 58. Она является одним из типов доменных структур.

Трехмерная модулированная структура более стабильна, чем двухмерная, и менее стабильна, чем одномерная: объемная свободная энергия трехмерной структуры в точности равна объемной свободной энергии одномерной, однако сумма поверхностной и упругой энергии

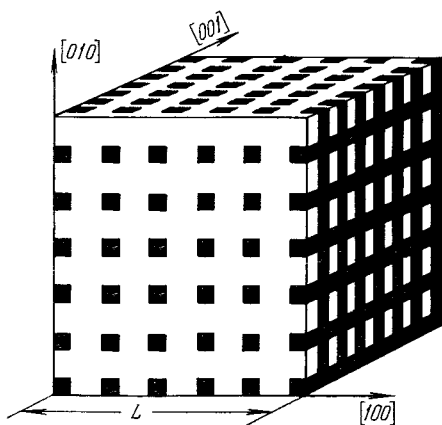


Рис. 58. Схема трехмерной вторично модулированной структуры.

гии ΔE в одномерной структуре оказывается более низкой. Это различие в свободных энергиях уменьшается по мере увеличения размеров комплекса.

В настоящей главе мы, в основном, обсуждали теоретические аспекты проблемы образования модулированных структур. Подробное сопоставление результатов теоретического анализа с результатами рентгеновских и электронномикроскопических исследований будет проведено ниже, в гл. VI.

§ 33. Периодические системы упругих концентрационных доменов, возникающих при распаде однородного твердого раствора на кубическую и тетрагональную фазы [160]

Рассмотрение, проведенное в предыдущих параграфах, относится к случаю, когда кубический твердый раствор распадается на две кубические фазы, отличающиеся друг от друга составом. Если хотя бы одна из выделяющихся фаз, образующихся в процессе распада, имеет более низкую симметрию, чем исходная, то теория упругих доменов должна быть видоизменена. Однако и в измененном виде теория продолжает исходить из основного положения, что геометрия гетерофазной структуры определяется из условия минимума суммы химической и упругой свободных энергий. Получаемые при этом доменные структуры отличаются от структур, полученных в предыдущих параграфах.

В качестве примера рассмотрим довольно распространенный частный случай, когда однородный твердый раствор подвергается распаду, в результате которого образуются кубическая и тетрагональная фазы, отличающиеся друг от друга составом. Сопряжение фаз с различными кристаллическими решетками, как об этом упоминалось в предыдущем параграфе, создает внутренние напряжения. Их присутствие ведет к возрастанию полной свободной энергии гетерофазной системы на величину энергии поля упругих напряжений. Эта энергия зависит от формы и взаимного расположения включений тетрагональной фазы, в то время как химическая свободная энергия не зависит от пространственных конфигураций, образуемых включениями, и определяется лишь суммарными объемами фаз. Таким образом, при заданных суммарных объемах фаз, формирующих гетерофазную систему, величина полной свободной энергии может быть уменьшена за счет понижения уровня внутренних напряжений и уменьшения величины поверхностного натяжения межфазных границ. Этого результата можно добиться путем выбора оптимальных форм и взаимных расположений включений.

Для того чтобы построить теорию пространственного распределения включений тетрагональной фазы, находящихся в условиях термодинамического равновесия с кубической фазой — матрицей, необходимо найти условия равновесного сосуществования фаз. В обычных условиях, рассматриваемых в классической тер-

динамики фазовых превращений, свободная энергия системы является аддитивной величиной и нахождение условий равновесия сводится лишь к определению равновесных составов сосуществующих фаз. В рассматриваемом здесь случае свободные энергии фаз включают в себя также энергию упругих искажений решетки, и поэтому свободная энергия системы зависит не только от суммарных объемов фаз, но и от их взаимного расположения. Последнее означает, что условие термодинамически равновесного сосуществования фаз должно определять и взаимное расположение включений.

Таким образом, задача определения конфигураций, образуемых включениями, которые находятся в равновесии с кубической матрицей, сводится к нахождению минимума свободной энергии системы при дополнительном условии постоянства суммарного объема тетрагональной фазы. Вопрос о применимости такой постановки задачи к описанию реальных ситуаций, возникающих в распадающихся сплавах, еще раз будет обсуждаться в заключение настоящего параграфа.

Если модули упругости матричной фазы равны модулям упругости выделений, связанных с матрицей когерентным образом, то упругая энергия произвольной системы тетрагональных включений в кубической матрице выражается формулой (22.28):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{p, q} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [\sigma_{ij}^0(p) \varepsilon_{ij}^0(q) - n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{ji}(\mathbf{n}) \sigma_{lm}^0(q) n_m] \Theta_p(\mathbf{k}) \Theta_q^*(\mathbf{k}), \quad (33.1)$$

где индексы p и q нумеруют типы тетрагональных включений (из кристаллографической симметрии матрицы следует, что в ней могут возникать тетрагональные включения трех типов, по числу возможных ориентаций оси тетрагональности вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$ кубической матрицы). Функции $\Theta_p(\mathbf{k})$ являются фурье-образами функций формы включений типа p . Индексы p, q равны 1, 2, 3, если ось тетрагональности включения направлена вдоль осей $[100]$, $[010]$ и $[001]$ кубической матрицы соответственно.

Рассмотрим некоторую область внутри матрицы, охватывающую все включения тетрагональной фазы. Как и в случае, разобранным в предыдущих параграфах, будем называть эту область комплексом. Введем функцию формы комплекса $\tilde{\Theta}(\mathbf{r})$, равную единице, если радиус-вектор \mathbf{r} попадает внутрь комплекса, и нулю в противоположном случае. При этом функцию формы $\Theta_p(\mathbf{r})$ тетрагональных включений типа p можно представить в виде

$$\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \langle \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \rangle + \Delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) = \frac{V_p}{V_0} \tilde{\Theta}(\mathbf{r}) + \Delta \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}), \quad (33.2)$$

где $\langle \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) \rangle = (V_p/V_0) \tilde{\Theta}(\mathbf{r})$ есть среднее от $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ по объему комплекса V_0 , V_p — суммарный объем тетрагональной фазы типа

p , $\Delta\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$ — флуктуирующая часть функции $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$. Для фурье-компоненты имеем:

$$\Theta_p(\mathbf{k}) = \frac{V_p}{V_0} \Theta(\mathbf{k}) + \Delta\Theta_p(\mathbf{k}). \quad (33.3)$$

Функция $\Theta(\mathbf{k})$ отлична от нуля вблизи $\mathbf{k} = 0$ в малой области \mathbf{k} -пространства: $\Delta k^3 \sim (2\pi)^3/V_0$. Напротив, функция $\Delta\Theta_p(\mathbf{k})$ равна нулю в точке $\mathbf{k} = 0$ и начинает отличаться от нуля на расстояниях порядка $2\pi/L_p$ от точки $\mathbf{k} = 0$, где L_p — характерный размер включений типа p . Если размер включений L_p существенно меньше, чем характерный размер комплекса L (т. е. $L_p/L \ll 1$), то функции $\Delta\Theta_p(\mathbf{k})$ и $\Theta(\mathbf{k})$ оказываются отличными от нуля в разных областях обратного пространства. Отсюда следует, что $\Delta\Theta_p(\mathbf{k})\Theta(\mathbf{k}) = 0$. Подставляя (33.3) в (33.1) и используя свойство произведения функций $\Delta\Theta_p(\mathbf{k})$ и $\Theta(\mathbf{k})$, получим:

$$E = E_1 + E_2, \quad (33.4)$$

где

$$E_1 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [\bar{\sigma}_{ij} \bar{\varepsilon}_{ij} - \langle \mathbf{n} | \hat{\sigma} \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma} | \mathbf{n} \rangle] |\Theta(\mathbf{k})|^2, \quad (33.5a)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{p, q=1}^3 |\sigma_{ij}^0(p) \varepsilon_{ij}^0(q) - \langle \mathbf{n} | \hat{\sigma}^0(p) \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma}^0(q) | \mathbf{n} \rangle| \Delta\Theta_p(\mathbf{k}) \Delta\Theta_q^*(\mathbf{k}). \quad (33.5b)$$

Первое слагаемое в (33.4), по существу, характеризует энергию однородного включения — макрокристаллита, внедренного в матрицу. Этот макрокристаллит имеет объем V_0 и в свободном от напряжения состоянии испытывает деформацию

$$\hat{\varepsilon}_0 = \sum_{p=1}^3 \frac{V_p}{V_0} \hat{\varepsilon}_0(p). \quad (33.6)$$

Величина $\bar{\sigma}_{ij}$ в (33.5a) есть

$$\bar{\sigma}_{ij} = \lambda_{ijklm} \bar{\varepsilon}_{ij} = \sum_{p=1}^3 \sigma_{ij}^0(p) \frac{V_p}{V_0}.$$

Чтобы убедиться в справедливости сделанных утверждений, достаточно сравнить первое слагаемое в (33.4) с выражением (23.1) для энергии отдельного кристаллита, сопряженного с матрицей.

Второе слагаемое в (33.4) описывает часть упругой энергии, связанную с локальными отклонениями коэффициентов $\hat{\varepsilon}_0(p)$ от своих средних значений. В § 23 показано, что образование одного включения новой фазы в бесконечном упруго-анизотропном континууме сопровождается минимальным проигрышем в упругой энергии, если включение имеет форму тонкой протяженной пластины, единичный вектор нормали \mathbf{n}_0 к которой определяется из

условия (23.4). Из (23.5) следует, что энергия такого включения равна

$$E_1 = \frac{1}{2} \bar{B}(\mathbf{n}_0) V_0 + \Delta E_1, \quad (33.7)$$

где ΔE_1 — малая величина, имеющая порядок $D/L_S \ll 1$; D — толщина пластинчатого макрокристаллита, L_S — протяженность макрокристаллита в плоскости габитуса;

$$\bar{B}(\mathbf{n}_0) = \bar{\sigma}_{ij} \bar{\varepsilon}_{ij} - \langle \mathbf{n}_0 | \hat{\sigma} \hat{\Omega}(\mathbf{n}_0) \hat{\sigma} | \mathbf{n}_0 \rangle. \quad (33.8)$$

Легко убедиться простой подстановкой (см., например, в § 23 расчет энергии внутренних напряжений, связанных с образованием пластинчатого включения, характеризующегося деформацией с инвариантной плоскостью), что упругая энергия пластины с точностью до асимптотически малых членов по D/L_S обращается в нуль, если средняя деформация $\bar{\varepsilon}_{ij}$ имеет вид диадного произведения:

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^0 = \frac{1}{2} \bar{\varepsilon}_0 (n_i^0 l_j + l_i n_j^0) = \frac{\bar{\varepsilon}_0}{2} (\mathbf{n}_0 \otimes \mathbf{l} + \mathbf{l} \otimes \mathbf{n}_0), \quad (33.9)$$

где \mathbf{n}_0 — единичный вектор нормали к пластине, а \mathbf{l} — произвольный постоянный единичный вектор. Что же касается поправки ΔE_1 (33.7), то она была вычислена в § 24 (см. (24.6) — (24.8)) и может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \frac{1}{2} \int \Delta B \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\Theta(\mathbf{k})|^2 \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \\ &= \frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L_S}{D} \oint \beta_{ij}(\mathbf{n}_0) m_i m_j dl_m \sim \lambda \bar{\varepsilon}_0^2 D^2 P \sim \lambda \bar{\varepsilon}_0^2 \frac{D}{L_S} V_0, \end{aligned} \quad (33.10)$$

где

$$\Delta \bar{B}(\mathbf{n}) = \langle \mathbf{n} | \hat{\sigma} \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \hat{\sigma} | \mathbf{n} \rangle - \langle \mathbf{n}_0 | \hat{\sigma} \hat{\Omega}(\mathbf{n}_0) \hat{\sigma} | \mathbf{n}_0 \rangle,$$

\mathbf{m} — единичный вектор, лежащий в плоскости габитуса ($\mathbf{m} \mathbf{n}_0 = 0$) и перпендикулярный к вектору dl_m — элементу длины кривой, охватывающей пластинчатый макрокристаллит по периметру, P — длина периметра, λ и $\bar{\varepsilon}_0$ — характерный модуль упругости и деформация. Интегрирование в (33.10) производится по периметру макрокристаллита. Деформация (33.10) представляет собой деформацию с инвариантной плоскостью. Поэтому обращение в нуль упругой энергии, пропорциональной объему V_0 , представляется естественным, так как инвариантный характер плоскости сопряжения включения и матрицы означает, что граница сопряжения фаз не является источником внутренних напряжений. Что касается поправки ΔE_1 , то из (33.10) следует, что ее величина пропорциональна периметру пластины и совпадает с величиной энергии дислокационной петли, расположенной по периметру (вектор Бюргера этой петли равен $\bar{\varepsilon}_0 D$).

Таким образом, подбирая суммарные объемы тетрагональных включений так, чтобы средняя деформация (33.6) имела вид (33.9), мы можем обратить в нуль ту часть упругой энергии, которая пропорциональна объему V_0 . Так как тензор $\Omega_{ij}(\mathbf{n})$ является положительно определенным, то второе слагаемое в (33.4) является положительным. Следовательно, минимальное значение, которое может принимать последнее, также есть нуль. В этой ситуации оптимальным, с точки зрения упругой энергии, распределением включений будет то распределение, в котором оба слагаемых в (33.4) асимптотически стремятся к нулю. Если это невозможно, то задача нахождения минимума упругой энергии существенно усложняется. Однако для довольно широкого круга фазовых превращений обращение в нуль обоих слагаемых может иметь место.

В данном конкретном случае тензоры структурной деформации $\varepsilon_{ij}^0(p)$, записанные в осях, связанных с осями куба решетки матрицы, имеют вид

$$\hat{\varepsilon}_0(1) = \begin{pmatrix} \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\varepsilon}_0(2) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\varepsilon}_0(3) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}. \quad (33.11)$$

Подставляя (33.11) в (33.6), можно убедиться в том, что деформацию с инвариантной плоскостью можно получить несколькими способами. Возникающее при этом вырождение снимается из-за того, что асимптотическое обращение в нуль второго слагаемого в (33.4) возможно, как это будет показано ниже, только для случая, когда отсутствует один из трех типов тетрагональных включений. Пусть, например, $V_3 = 0$. Тогда процедура отыскания деформации с инвариантной плоскостью становится единственной, и тензор

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^0 = \frac{V_1}{V_0} \varepsilon_{ij}^0(1) + \frac{V_0 - V_1}{V_0} \varepsilon_{ij}^0(2)$$

описывает такую деформацию, если $V_1/V_2 = |\varepsilon_2/\varepsilon_1|$ и величины ε_1 и ε_2 имеют различные знаки. При этом вектор \mathbf{n}_0 в (33.9) оказывается равным

$$\mathbf{n}_0 = \sqrt{\frac{|\varepsilon_2 + \varepsilon_1|}{|\varepsilon_2 + \varepsilon_1| + |\varepsilon_1|}} \mathbf{i} + \sqrt{\frac{|\varepsilon_1|}{|\varepsilon_2 + \varepsilon_1| + |\varepsilon_1|}} \mathbf{k}, \quad (33.12a)$$

а вектор \mathbf{l} —

$$\mathbf{l} = \sqrt{\frac{|\varepsilon_2 + \varepsilon_1|}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2| + |\varepsilon_1|}} \mathbf{i} - \sqrt{\frac{|\varepsilon_2|}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2| + |\varepsilon_1|}} \mathbf{k}, \quad (33.12b)$$

где \mathbf{i} и \mathbf{k} — единичные векторы в направлениях [100] и [001] матрицы.

Таким образом, в рассматриваемом случае комплекс представляет собой пластину, состоящую из тетрагональных включений двух типов. Ориентация этой пластины (габитус) определяется.

вектором нормали к поверхности пластины \mathbf{n}_0 , имеющим вид (33.12а). Что касается второго слагаемого в (33.4), то оно асимптотически обращается в нуль, если выполняются следующие соотношения:

$$\Delta\Theta_1(\mathbf{k}) + \Delta\Theta_2(\mathbf{k}) \equiv 0, \quad \Delta\Theta_3(\mathbf{k}) \equiv 0. \quad (33.13)$$

Необходимость тождества $\Delta\Theta_3(\mathbf{k}) \equiv 0$ ведет к условию $V_3 = 0$, которое было использовано выше. Что же касается первого тождества, то оно эквивалентно условию, что включения первого и второго типа целиком заполняют комплекс, т. е. $V_1 + V_2 = V_0$. Подставляя (33.13) во второе слагаемое в (33.5б), получим:

$$E_2 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [\Delta\sigma_{ij}^0 \Delta\epsilon_{ij}^0 - \langle \mathbf{n} | \Delta\hat{\sigma}_0 \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \Delta\hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle] |\Delta\Theta(\mathbf{k})|^2, \quad (33.14)$$

где

$$\Delta\hat{\sigma}_0 = \hat{\sigma}_0(1) - \hat{\sigma}_0(2), \quad \Delta\hat{\epsilon}_0 = \hat{\epsilon}_0(1) - \hat{\epsilon}_0(2).$$

Из определений тензоров деформации (33.14) следует, что $\Delta\hat{\epsilon}_0$ есть тензор деформации с инвариантной плоскостью и может быть представлен симметризованной диадой двух единичных векторов $\mathbf{m}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$ и $\mathbf{p} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \bar{1}, 0)$:

$$\Delta\hat{\epsilon}_0 = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2} (\mathbf{m}_0 \otimes \mathbf{p} + \mathbf{p} \otimes \mathbf{m}_0). \quad (33.15)$$

Обращение энергии E_2 в нуль возможно только в том случае, когда функция $\Delta\Theta_1(\mathbf{k})$ отлична от нуля либо для направления \mathbf{m}_0 , либо для направления \mathbf{p} . Последнее имеет место, если функция $\Delta\tilde{\Theta}_1(\mathbf{r})$ описывает совокупность чередующихся параллельных пластин тетрагональных фаз типа 1 и типа 2, лежащих в плоскостях (110) матрицы, нормальных к \mathbf{m}_0 или \mathbf{p} . При этом характерная протяженность этих пластин L_1 должна быть много больше, чем их характерная толщина d_1 (т. е. $d_1/L_1 \ll 1$). Именно в этом случае функция $\Delta\Theta_1(\mathbf{k})$ отлична от нуля в области \mathbf{k} -пространства, имеющей вид стержня в направлении \mathbf{m}_0 (или \mathbf{p}), изображенного на рис. 59.

Преобразуя (33.14), можно выделить основной вклад, пропорциональный объему комплекса V_0 , и малую поправку ΔE_2 , связанную с отклонением вектора \mathbf{k} от оси стержня \mathbf{m}_0 при интегрировании в обратном пространстве. Поправка ΔE_2 имеет порядок $d_1/L_1 \ll 1$. Таким образом,

$$E_2 = \frac{V_0}{2} [\Delta\sigma_{ij}^0 \Delta\epsilon_{ij}^0 - \langle \mathbf{m}_0 | \Delta\hat{\sigma}_0 \hat{\Omega}(\mathbf{m}_0) \Delta\hat{\sigma}_0 | \mathbf{m}_0 \rangle] \frac{V_1}{V_0} \left(1 - \frac{V_1}{V_0} \right) + \Delta E_2, \quad (33.16)$$

где $\Delta\sigma_{ij}^0 = \lambda_{ijklm} \Delta\epsilon_{lm}^0$, $\Delta\epsilon_{ij}^0$ дается выражением (33.15),

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Delta B \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\Delta\Theta_1(\mathbf{k})|^2,$$

$$\Delta B(\mathbf{n}) = \langle \mathbf{n} | \Delta\hat{\sigma}_0 \hat{\Omega}(\mathbf{n}) \Delta\hat{\sigma}_0 | \mathbf{n} \rangle - \langle \mathbf{m}_0 | \Delta\hat{\sigma}_0 \hat{\Omega}(\mathbf{m}_0) \Delta\hat{\sigma}_0 | \mathbf{m}_0 \rangle \quad (33.17)$$

есть величина, большая или равная нулю.

Подстановка (33.15) в (33.16) обращает в нуль первое слагаемое в (33.16), пропорциональное объему комплекса V_0 (см. соответствующий расчет в § 23 энергии пластинчатого включения,

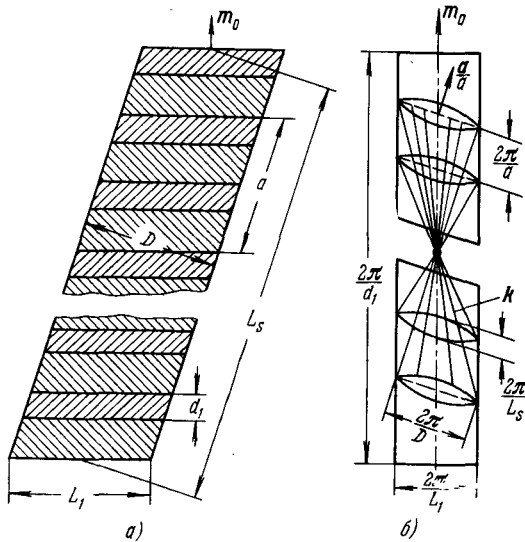


Рис. 59. а) Одномерный комплекс, состоящий из пластинок тетрагональной фазы, имеющих различное направление оси тетрагональности (оба типа пластинок отмечены различной штриховкой). б) Обратное пространство, отвечающее изображенному слева одномерному распределению.

характеризуемого деформацией с инвариантной плоскостью). Причина этого связана с тем обстоятельством, что плоскости $(110)_{\text{матр}}$, по которым происходит сопряжение тетрагональных фаз с направлениями осей тетрагональности $[100]_{\text{матр}}$ и $[010]_{\text{матр}}$, одинаковы в обеих сопрягающихся фазах. Поэтому сопряжение фаз по плоскостям (110) , расположенным под углом 45° к направлениям тетрагональности, не приводит к появлению внутренних напряжений. Все напряжения сосредоточены вблизи торцов тетрагональных пластинчатых включений (вблизи поверхности, ограничивающей комплекс), которые сопрягаются с матрицей уже не по инвариантным плоскостям и поэтому служат источником внутренних напряжений. Энергия этих напряжений равна ΔE_2 . Она, как уже упоминалось, асимптотически мала и имеет порядок $d_1/L_1 \ll 1$.

Проведенный анализ показывает, что пластинчатые включения с разными направлениями тетрагональности [100] и [010] сопрягаются по плоскостям (110), относительно которых эти включения находятся в двойниковых положениях. Включения расположены параллельно друг другу и целиком заполняют комплекс, который в свою очередь представляет собой пластину с габитусом, определяемым единичным вектором нормали

$$n_0 = \left(\sqrt{\frac{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2| + |\varepsilon_1|}}, 0, \sqrt{\frac{|\varepsilon_1|}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2| + |\varepsilon_1|}} \right).$$

Таким образом, распределение включений носит одномерный характер. Без уменьшения общности можно полагать, что распределение включений является периодическим с произвольной элементарной ячейкой. Для того чтобы определить вектор трансляции этого распределения a_0 , необходимо исследовать на минимум выражение (33.4) для полной энергии упругих напряжений. Так как первые слагаемые в выражениях (33.7) и (33.16) для энергий E_1 и E_2 соответственно равны нулю, то полная энергия E равна

$$E = \Delta E_1 + \Delta E_2,$$

где ΔE_1 и ΔE_2 определяются выражениями (33.10) и (33.17). Энергия ΔE_1 зависит от объемных долей обеих тетрагональных фаз (эта зависимость входит через деформацию $\bar{\varepsilon}_{ij}$) и не зависит от взаимного расположения фазовых составляющих. Поэтому структура периодического распределения фаз определяется из условия минимума энергии ΔE_2 при дополнительном условии, что отношение объемов фаз с различными направлениями оси тетрагональности задано и равно $V_1/V_2 = |\varepsilon_1/\varepsilon_2|$; последнее равенство есть необходимое условие обращения в нуль первого слагаемого в выражении (33.7), пропорционального объему комплекса.

Так как комплекс имеет форму пластины, то он может быть представлен в виде цилиндра прямоугольного сечения, ось которого параллельна плоскости габитуса, а вектор трансляции a параллелен этой оси (см. рис. 59, а).

При выбранном нами периодическом распределении пластинчатых включений величина $|\Delta\Theta_1(\mathbf{k})|^2$ отлична от нуля в узлах соответствующей одномерной «обратной решетки»: $k_z = (2\pi/a_0)m$, где $m = \pm 1, \pm 2, \dots$; $a_0 = m_0 a$ есть «межплоскостное расстояние» одномерного периодического распределения (рис. 59, а). Каждый из узлов обратной решетки (рис. 59, б) представляет собой плоский диск с длиной порядка $2\pi/D$ и толщиной порядка $2\pi/L_S$, где L_S — размер комплекса в направлении оси цилиндра, ограничивающего комплекс. Эти узлы можно получить в результате сечения стержня с характерной толщиной $2\pi/L_1$, расположенного в направлении m_0 , системой эквидистантных параллельных плоскостей, перпендикулярных к направлению трансляции a и отстоящих друг от друга на расстоянии $2\pi/a$.

Что касается узла, отвечающего $m = 0$, то в соответствии с определением (33.2) функция $|\Delta\Theta_1(\mathbf{k})|^2$ в этом узле равна нулю. Для всех остальных узлов «обратной решетки» ($k_z = \frac{2\pi}{a_0} m$, $m \neq 0$) вместо функции $|\Delta\Theta_1(\mathbf{k})|^2$ можно использовать функцию $|\Theta_1(\mathbf{k})|^2$, так как функция $(V_1/V_0)\Theta(\mathbf{k})$, определяющая различие между функциями $\Delta\Theta_1(\mathbf{k})$ и $\Theta_1(\mathbf{k})$, для этих узлов обращается в нуль. Это обращение в нуль происходит с точностью до параметра $d_1/L_S \ll 1$, где L_S — протяженность комплекса в направлении оси цилиндра, ограничивающего комплекс.

Используя приведенное рассуждение, можно упростить выражение (33.17), заменив в нем функцию $|\Delta\Theta_1(\mathbf{k})|^2$ на функцию $|\Theta_1(\mathbf{k})|^2$; при этом одновременно следует иметь в виду, что из области интегрирования исключается область, представляющая собой плоскость, которая проходит через $\mathbf{k} = 0$ нормально к \mathbf{a} и имеет толщину порядка $2\pi/L_S$. Имеем:

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Delta B \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\Theta_1(\mathbf{k})|^2. \quad (33.18)$$

С точностью до поправок высших порядков по отношению $d_1/L_1 \ll \ll 1$ можно представить функцию $\Delta B(\mathbf{k}/k)$ в виде первых неисчезающих членов разложения по отклонению $\boldsymbol{\tau}$ вектора \mathbf{k} от направления \mathbf{m}_0 :

$$\Delta B \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) = \beta_{ij}(\mathbf{m}_0) \frac{\tau_i \tau_j}{k_z^2 + \tau^2}, \quad (33.19)$$

где $\mathbf{k} = (\boldsymbol{\tau}, k_z)$, $\boldsymbol{\tau}$ — компонента вектора \mathbf{k} на плоскость, нормальную к вектору \mathbf{m}_0 (плоскость габитуса (110) тетрагонального пластинчатого включения), k_z — компонента вектора \mathbf{k} на направление \mathbf{m}_0 , $\beta_{ij}(\mathbf{m}_0)$ — положительно определенный тензор второго ранга в плоскости, нормальной к \mathbf{m}_0 . Определение $\beta_{ij}(\mathbf{m}_0)$ совпадает с определением (24.8).

Диагонализируя квадратичную форму (33.19), получим:

$$\Delta B \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) = \beta_1(\mathbf{m}_0) \frac{\tau_x^2}{k_z^2 + \tau^2} + \beta_2(\mathbf{m}_0) \frac{\tau_y^2}{k_z^2 + \tau^2}, \quad (33.20)$$

где $\beta_1(\mathbf{m}_0)$ и $\beta_2(\mathbf{m}_0)$ — положительные постоянные — собственные значения тензора $\beta_{ij}(\mathbf{m}_0)$; τ_x и τ_y — компоненты вектора $\boldsymbol{\tau}$ в системе координат, связанной с главными осями тензора $\beta_{ij}(\mathbf{m}_0)$.

Подставляя (33.20) в (33.18) и производя вычисления, практически идентичные вычислениям, проведенным в Приложении 4, получим выражение для энергии оптимального распределения пластинчатых включений тетрагональной фазы:

$$\Delta E_2^0 = \frac{\bar{\beta}}{8\pi} S a_0 \alpha(\gamma), \quad (33.21)$$

где

$$\bar{\beta} = \frac{1}{P} \oint_{\mathcal{P}} \delta(\mathbf{m}) d\mathbf{l}_m = \frac{1}{P} \oint_{\mathcal{P}} \beta_{ij}(\mathbf{m}_0) m_i m_j d\mathbf{l}_m, \quad (33.22)$$

S — площадь тетрагональных включений в плоскости их габитуса (110), a_0 — «межплоскостное расстояние» периодического распределения включений. Интегрирование в (33.22) производится по контуру \mathcal{P} , охватывающему поверхность тетрагональных пластинчатых включений по периметру P . Величина $\alpha(\gamma)$ определяется формулой (4.П.17). Константа γ — доля объема комплекса, занятая тетрагональными включениями первого типа. В данном случае

$$\gamma = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \left| \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right|.$$

Энергия ΔE_0^2 отвечает оптимальному, с точки зрения упругой энергии, взаимному расположению включений. Оно представляет собой систему параллельных, периодически чередующихся пластинчатых тетрагональных включений двух типов, находящихся в двойниковых положениях относительно плоскости (110) и отличающихся направлениями осей тетрагональности. Все включения одного типа имеют одинаковые размеры и форму и расположены на одинаковых расстояниях друг от друга.

Таким образом, мы приходим к окончательному выводу относительно равновесной структуры гетерофазного кристалла. Гетерофазная структура состоит из отдельных комплексов, представляющих собой полидоменные пластины, состоящие из периодически чередующихся доменов — пластинок тетрагональной фазы (рис. 60). Пластинки имеют различные направления оси тетрагональности и находятся в двойниковых положениях относительно плоскости их сопряжения (110).

Полученные теоретические результаты допускают простую качественную интерпретацию. Как упоминалось выше, комплекс состоит из включений тетрагональных фаз двух типов, соотношение объемов которых таково, что средняя деформация, сопровож-

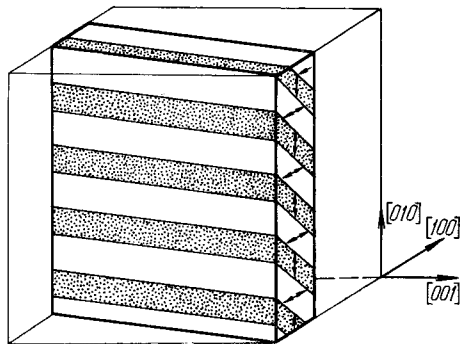


Рис. 60. Упруго-концентрационные домены, образующие полидоменную пластину. Доменная структура представляет собой «сэндвич», состоящий из периодически чередующихся через одну «реек» тетрагональной фазы, отличающихся друг от друга направлением оси тетрагональности (направления осей тетрагональности указаны стрелками). «Рейки» граничат по плоскости (110) и находятся относительно нее в двойниковой ориентации. Отношение толщин «реек» определяется структурной деформацией ($V_1/V_2 = |\varepsilon_1/\varepsilon_2|$).

дающая образование этого комплекса в свободном от напряжений состоянии, представляет собой деформацию с инвариантной плоскостью. При этом именно инвариантная плоскость является плоскостью сопряжения комплекса и кубической фазы. Если бы комплекс представлял собой однородный монокристалл, то такое сопряжение являлось бы идеальным и не приводило бы к внутренним напряжениям на границах раздела. На самом же деле комплекс имеет неоднородное внутреннее строение, связанное с периодическим распределением включений. Масштаб этой неоднородности равен периоду модуляции a_0 . По этой причине поле напряжений, создаваемое комплексом, равно нулю на расстояниях, существенно больших a_0 , для которых неоднородное строение комплекса несущественно, и, наоборот, отлично от нуля в непосредственной близости от границы раздела «тетрагональная фаза — кубическая фаза» на расстояниях порядка a_0 . Внутренние напряжения оказываются локализованными вблизи внешней поверхности комплекса в пределах слоя, толщина которого имеет порядок a_0 .

Объем этого слоя имеет порядок $S a_0$, а сосредоточенная в нем энергия внутренних напряжений — порядок $\bar{\beta} S a_0$, где $\bar{\beta}$, в соответствии с определениями (33.22) и (24.8), имеет порядок $\lambda \epsilon_0^2$ (λ — характерный модуль упругости, ϵ_0 — характерная тетрагональная деформация, сопровождающая фазовое превращение) и, следовательно, имеет смысл упругой энергии единицы объема. С точностью до безразмерных постоянных оценка энергии ΔE_2^0 — величина $\bar{\beta} S a_0$ — совпадает с выражением (33.21). Таким образом, можно утверждать, что упругая энергия ΔE_2^0 имеет смысл поверхностной энергии комплекса, величина которой становится тем меньше, чем меньше период распределения включений a_0 .

По этой причине уменьшение величины a_0 приводит к выигрышу в упругой энергии. В то же время уменьшение периода a_0 при заданном объеме комплекса означает увеличение числа поверхностей раздела между включениями с разными направлениями осей тетрагональности и, следовательно, увеличение истинной поверхностной энергии. Конкуренция этих двух механизмов определяет оптимальное значение периода a_0 ¹⁾.

Таким образом, для того, чтобы найти период распределения a_0 , необходимо учесть вклад в энергетический баланс поверхностной энергии межфазных границ, по которым сопрягаются тетрагональные включения разного типа. Этот вклад может быть представлен в форме

$$E_S = 2\gamma_{(110)} V_0/a_0, \quad (33.23)$$

где $\gamma_{(110)}$ — коэффициент поверхностного натяжения. Минимизируя сумму (33.21) и (33.23), аналогично тому, как это делалось

¹⁾ Следует обратить внимание на аналогию между результатами настоящего параграфа и результатами § 30.

в § 30, получим:

$$a_0 = \sqrt{rL_2}, \quad \text{где } r = \frac{8\pi\gamma_{(110)}}{\beta \alpha(\gamma)}, \quad (33.24)$$

$L_2 = V_0/S$ — характерная протяженность тетрагональных пластинчатых включений. Условие применимости теории $d_1/L_1 \sim \sim a_0/L_2 \ll 1$ с помощью (33.24) можно представить в виде

$$\sqrt{r/L_2} \ll 1. \quad (33.25)$$

Результат (33.24) показывает, что, как и во всех рассмотренных случаях, мы вновь имеем дело с ситуацией, когда учет упругих напряжений приводит к образованию упругих доменов.

Подводя итоги, можно видеть, что упругая энергия такой системы доменов, пропорциональная объему тетрагональной фазы V_0 , оказывается равной нулю. Любое изменение в тонкой структуре комплекса приводит к проигрышу в упругой энергии, пропорциональному объему V_0 , или, иными словами, к увеличению объемной свободной энергии тетрагональной фазы. Последнее означает, что такой измененный комплекс не может находиться в термодинамическом равновесии с кубической матрицей.

Введение в матрицу группы комплексов с оптимальной тонкой структурой не изменяет ни их форму, ни их внутреннее строение. Это связано с тем, что энергия взаимодействия комплексов есть величина первого порядка малости по малому параметру теории $L_1/L_S \ll 1$ ¹⁾, а следовательно, соответствующее изменение их внутренней структуры должно приводить к изменению энергии, которое имеет второй порядок малости по отношению L_1/L_S . Суммарный объем комплексов, равный полному объему тетрагональной фазы, определяется диаграммой равновесия и зависит от среднего состава сплава и равновесных составов кубической и тетрагональной фаз, возникающих в процессе распада.

Наконец, следует обсудить применимость предположения о том, что модули упругости всех фаз одинаковы.

Так как сопряжение всех фаз происходит, в основном, по инвариантным плоскостям, то такое сопряжение не приводит к возникновению внутренних напряжений, и, как следствие этого, энергия внутренних напряжений, пропорциональная объему комплекса, равна нулю. Так как при этом как тетрагональные включения, так и матрица оказываются в ненапряженном состоянии, то этот результат, естественно, не зависит от соотношения модулей упругости фаз. Слагаемое в упругой энергии ΔE_2 (33.24) возникает за счет того, что в масштабах, соизмеримых с перио-

¹⁾ На расстояниях существенно больших, чем период неоднородности a_0 , поле напряжений, создаваемое комплексом, совпадает с полем дислокационной петли, охватывающей комплекс по периметру в плоскости габитуса. Поэтому взаимодействие комплексов может быть описано как взаимодействие системы дислокационных петель.

дом модуляции a_0 , граница «комплекс — матрица» не является инвариантной плоскостью. Слагаемое ΔE_1 возникает за счет того, что сопряжение по торцам комплекса также не является идеальным.

В обоих случаях, когда модули упругости тетрагональной и кубической фаз являются одинаковыми и когда эти модули от-

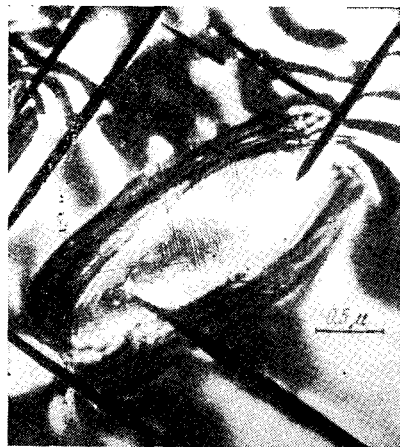


Рис. 61. Электронная микрофотография полидоменной пластины, наблюдавшейся в сплаве V — N [79]. Полидоменная пластина, в свою очередь, состоит из пластинок («реек») тетрагональной фазы $V_{16}N$, находящихся относительно друг друга в двойниковой ориентации относительно плоскости (110).

модули упругости которых различаются в пределах слоя, расположенного вдоль габитусных плоскостей, ограничивающих объем комплекса. Выражение (33.21) в этом случае оказывается, строго говоря, несправедливым. Однако из смысла энергии ΔE_2 следует, что она пропорциональна объему поверхностного слоя Sa_0 (a_0 — толщина слоя), и поэтому, когда модули обеих фаз различны, энергия ΔE_2 отличается от (33.21) определением характерной величины удельной упругой энергии $\bar{\beta}$. Таким образом, с точностью до определения величины $\bar{\beta}$ все полученные результаты оказываются справедливыми и в ситуации, когда модули упругости фаз различаются.

Теоретические результаты, полученные в настоящем параграфе, показывают, что на начальном этапе распада, когда выделения достаточно малы, они имеют равноосную или пластинчатую форму (в зависимости от соотношения между упругой и поверхностной энергией (23.126)). При этом система находится

отличаются, энергию ΔE_1 можно представить себе как энергию поля упругих напряжений, создаваемых дислокационной петлей, расположенной по периметру габитусной плоскости комплекса. Это поле с точностью до высших порядков по величине $L_1/L_s \ll 1$ локализовано в кубической матрице. Отсюда следует, что выражение (33.10) оказывается справедливым вне зависимости от соотношения модулей фаз, если при вычислении величины $\beta_{ij}(m_0)$, входящей в (33.10), использовать модули упругой матрицы.

Ситуация представляется более сложной в отношении вычисления величины ΔE_2 , когда модули фаз отличны друг от друга. Последнее обстоятельство связано с тем, что поле внутренних напряжений, ответственное за происхождение энергии ΔE_2 , сосредоточено в обеих фазах,

в метастабильном состоянии, так как энергия внутренних напряжений отлична от нуля и пропорциональна объему выделяющейся фазы. На более поздних стадиях распада тетрагональные включения собираются в отдельные комплексы, структура которых изображена на рис. 60. Такая перестройка приводит к обращению в нуль объемной части энергии внутренних напряжений и, следовательно, к понижению общей свободной энергии.

Выводы теории подтверждаются результатами электронномикроскопического анализа (см. обзор [219]). Хорошим примером, в частности, может служить сплав V—N [79]. Этот сплав распадается на кубическую и тетрагональную фазы. В полном соответствии с теорией, тетрагональная фаза образует колонии (комплексы) периодически чередующихся пластинок тетрагональной фазы, имеющих габитус (110). Колонии представляют собой пластинчатые области, окруженные кубической матрицей (рис. 61).

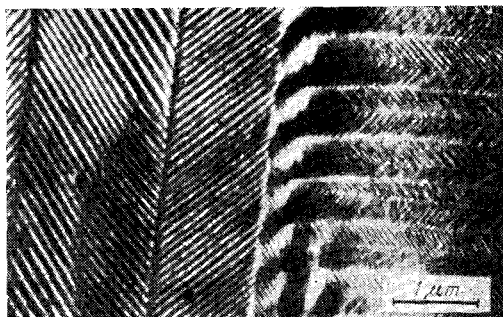


Рис. 62. Упругие домены в сплаве CuAuI.

Другим примером может служить сплав CuAu [221], представляющий собой конгломерат комплексов, имеющих периодическую доменную структуру типа той, которая изображена на рис. 60. Электронномикроскопическое изображение микроструктуры упорядоченной фазы CuAuI приведено на рис. 62.

В заключение отметим, что кроме диффузионных фазовых превращений существует довольно обширная группа бездиффузионных фазовых превращений, идущих без изменения состава (поллиморфные и мартенситные превращения). Теоретический анализ структуры, образующейся в результате бездиффузионного фазового превращения, был впервые предложен в работах [222, 223]. В них развит геометрический подход, который позволил установить габитус и морфологию мартенситных кристаллов. Шаг вперед был сделан в работах [162, 214, 224], в которых явно учтены внутренние напряжения, возникающие при когерентном сопряжении фаз. В [162, 214, 224] показано, что бездиффузионные фазовые превращения также приводят к образованию упругих доменов. Процесс доменизации здесь, как и во всех рассмотренных выше случаях, обусловлен релаксацией внутренних напряжений при фазовых превращениях.

МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ. СРАВНЕНИЕ
С ЭКСПЕРИМЕНТОМ§ 34. Сателлиты на рентгенограммах сплавов, содержащих
модулированные структуры

В настоящее время накопился довольно обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о существовании разнообразных модулированных структур, возникающих в кубических твердых растворах на промежуточных стадиях распада. Впервые они, по-видимому, наблюдались в сплавах Cu—Ni—Fe в работах Дэниеля и Липсона [215, 216]. Рентгенограммы, снятые с этого сплава, содержат линии-сателлиты, расположенные по обе стороны от линий, принадлежащих однородному твердому раствору. Для объяснения этого эффекта в работе [216] была предложена модель, согласно которой состав однородного твердого раствора пространственно модулирован вдоль одного из трех направлений $\langle 100 \rangle$ по синусоидальному закону. Период модуляции составляет десятки межатомных расстояний.

В последующей работе Харгривса [134] была предложена усовершенствованная модель, обеспечивающая лучшее согласие с экспериментом. В модели Харгривса волна модуляции имеет прямоугольную форму и сопровождается смещениями атомов. Следует обратить внимание, что прямоугольная модуляция состава может рассматриваться как периодическое распределение двух фаз, имеющих составы, близкие к равновесным.

После работ [215, 216, 134] сплавы с сателлитами были обнаружены в системах Au—Pt [128], Au—Ni, Co—Ti [225], Co—Nb [226], Co—Ta [226], Cu—Ti [130, 131], Al—Zn [132], Fe—Be [227], в большой группе сплавов на никелевой основе [126, 133, 228], в сплавах альни [229], альнико — тикональ [138, 139] и в др.

Исследования, проведенные на монокристаллах распадающихся сплавов, показали, что сателлиты располагаются парами вокруг узлов обратной решетки однородного раствора на направлениях типа $\langle 100 \rangle$. Схематическое изображение обратной решетки сплава с модулированной структурой, построенное на основании экспериментальных данных, приведено на рис. 63. В общем случае вокруг каждого узла обратной решетки матрицы должно было бы

наблюдаться три пары сателлитов первого порядка ¹⁾). Однако, как это видно из рис. 63, фактическое положение вещей оказывается более сложным: вблизи узлов обратной решетки однородного раствора типа $(H00)$ содержится одна пара, вблизи узлов типа (H_1H_20) — две пары, а вблизи узлов $(H_1H_2H_3)$ — три пары сателлитов. Объяснение этому эффекту будет дано ниже. Оно может быть получено, если в формулах для распределения интенсивностей диффузного рассеяния учесть эффект упругих искажений, обусловленных неоднородным распределением концентрации в сплавах с модулированными структурами. Теория упругих искажений в неоднородной упруго-анизотропной среде, изложенная в гл. IV и V, позволяет получить выражения для интенсивностей сателлитов, в которых учитываются как различие в атомных факторах компонентов, так и упругие искажения.

Дифракционные картины, содержащие сателлиты, возникают в результате когерентного рассеяния сплавами с модулированными структурами, являющимися, по существу, гетерофазными сплавами. В § 27 было показано, что на дифракционных картинах, полученных от гетерофазных сплавов, не наблюдаются индивидуальные рефлексы от отдельных фаз (т. е. весь раствор рассеивает когерентно), если структура сплава оказывается достаточно мелкодисперсной и удовлетворяет следующему неравенству:

$$D\varepsilon_0 \ll d_{H_1H_2H_3} = \frac{\bar{b}}{\sqrt{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2}}, \quad (34.1)$$

где D и ε_0 — характерный размер включения и характерная деформация; H_1, H_2, H_3 — индексы отражения; $d_{H_1H_2H_3}$ — межплоскостное расстояние, отвечающее рефлексу матрицы, вблизи которого должен был бы возникнуть рефлекс выделения; \bar{b} — параметр решетки однородного твердого раствора. Для рассматриваемого здесь случая модулированных структур неравенство (34.1) можно переписать в форме

$$a_0\varepsilon_0 \ll d_{H_1H_2H_3}, \quad (34.2)$$

¹⁾ Кроме сателлитов первого порядка, иногда наблюдаются сателлиты более высоких порядков. Они расположены на расстояниях от узлов обратной решетки, кратных целому числу соответствующих расстояний от сателлитов первого порядка до этих узлов. Полная совокупность сателлитов всех порядков, по существу, представляет собой обратную решетку, отвечающую периодической модуляции состава.

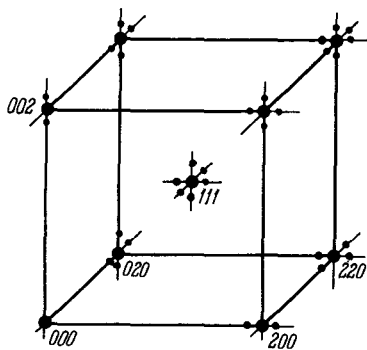


Рис. 63. Расположение сателлитов, наблюдаемое в обратной решетке сплава с модулированной структурой.

где $\varepsilon_0 = (b_1 - b_2)/\bar{b}$ — относительная разница в параметрах решеток фаз. Период модуляции a_0 , при достижении которого нарушается оптическая когерентность твердого раствора и наблюдаются отражения от отдельных включений, может быть оценен из условия нарушения неравенства (34.2), т. е. из условия

$$a_0 \varepsilon_0 \sim d_{H_1, H_2, H_3}. \quad (34.3)$$

Так как $\varepsilon_0 \sim 0,01 \div 0,1$, то из (34.3) следует, что

$$a_0 \sim d_{H_1, H_2, H_3} / \varepsilon_0 \sim \bar{b} / \varepsilon_0 \sim 10^2 \bar{b} \div 10 b. \quad (34.4)$$

Оценка (34.4) показывает, что рентгенограммы с сателлитами могут наблюдаться при рассеянии от модулированных структур, имеющих период модуляции, не превышающий десятков — сотен межатомных расстояний (в зависимости от величины ε_0). Если справедливо неравенство (34.2), то интенсивность рассеяния неоднородным двухкомпонентным твердым раствором имеет вид (2.57):

$$I(\mathbf{q}) = | -i\bar{f}\mathbf{q}v_0(\mathbf{k}) + f_B - f_A |^2 \langle |\tilde{c}_B(\mathbf{k})|^2 \rangle, \quad (34.5)$$

где

$$\tilde{c}_B(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} [c_B(\mathbf{r}) - c_B] \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad v_0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{u}_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (34.6)$$

$\mathbf{u}_0(\mathbf{r})$ — смещение атома из узла \mathbf{r} , обусловленное введением атома сорта B в узел $\mathbf{r} = 0$,

$$c_B(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом сорта } B, \\ 0, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом сорта } A, \end{cases} \quad (34.7)$$

f_A и f_B — атомные факторы компонентов, $\bar{f} = c_A f_A + c_B f_B$ — средний атомный фактор, \mathbf{q} — разность волновых векторов падающего и рассеянного излучения, $\mathbf{k} = \mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H}$, \mathbf{H} — вектор обратной решетки матрицы, ближайший к вектору $\mathbf{q}/2\pi$, символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение.

С точностью до флюктуаций состава (эффектов ближнего порядка, имеющих порядок N^{-1} , где N — число атомов в кристалле)

$$\langle |\tilde{c}_B(\mathbf{k})|^2 \rangle = \langle |\tilde{c}_B(\mathbf{k}) \rangle|^2 + O(1/N). \quad (34.8)$$

Так как $\langle c_B(\mathbf{r}) \rangle$, по определению (34.7), есть концентрация $c(\mathbf{r})$ атомов сорта B в точке \mathbf{r} , то

$$\begin{aligned} \langle \tilde{c}_B(\mathbf{k}) \rangle &= \sum_{\mathbf{r}} \langle c_B(\mathbf{r}) - c_B \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{r}} [\langle c_B(\mathbf{r}) \rangle - c_B] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \\ &= \sum_{\mathbf{r}} [c(\mathbf{r}) - c_B] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx \int \frac{d^3r}{v} [c(\mathbf{r}) - c_B] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{1}{v} \tilde{c}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (34.9)$$

где v — объем, приходящийся на один атом, $c(\mathbf{r}) = \langle c_B(\mathbf{r}) \rangle$, а $\tilde{c}(\mathbf{k})$ — фурье-образ величины $c(\mathbf{r}) - c_B$. Подставляя (34.9) в (34.5), получим:

$$I(\mathbf{q}) = | -i\tilde{f}qv_0(\mathbf{k}) + f_B - f_A |^2 \frac{|\tilde{c}(\mathbf{k})|^2}{v^2}. \quad (34.10)$$

Из (29.26) и (22.18) следует, что

$$v_0(\mathbf{k}) = \langle -i3Ku_0\hat{G}(\mathbf{k})|\mathbf{k} \rangle, \text{ или } v_{0i}(\mathbf{k}) = -i3Ku_0G_{ij}(\mathbf{k})k_j. \quad (34.11)$$

Для $\mathbf{k} \parallel \langle 100 \rangle$

$$\hat{G}(\mathbf{k})|\mathbf{k} \rangle = \mathbf{k}/c_{11}k^2. \quad (34.12)$$

Выражение (34.12) справедливо для любых направлений \mathbf{k} в случае упруго-изотропного раствора. Подставляя (34.12) в (34.11), а (34.11) в (34.10), получим:

$$I(\mathbf{q}) = \left| \frac{3Ku_0}{c_{11}} \tilde{f} \frac{\mathbf{q}\mathbf{k}}{k^2} + f_B - f_A \right|^2 \frac{|\tilde{c}(\mathbf{k})|^2}{v^2}. \quad (34.13)$$

В § 29 было показано, что если $c_{11} - c_{12} - 2c_{44} < 0$, то фурье-образы распределений концентрации $\tilde{c}(\mathbf{k})$, описывающих модулированные структуры, могут быть отличными от нуля только для векторов \mathbf{k} , лежащих в направлениях симметрии типа $\langle 100 \rangle$. Именно это обстоятельство предопределяет выбор распределения концентрации, описывающего модулированные структуры, либо в виде одномерного распределения в одном из направлений типа $\langle 100 \rangle$ (выражение (29.22)), либо же в виде суперпозиции двух или трех одномерных распределений в этих же направлениях (выражения (29.23) и (29.24)). Кроме того, функция $\tilde{c}(\mathbf{k})$, будучи фурье-образом периодического распределения концентрации $c(\mathbf{r})$, отлична от нуля только в узлах «обратной решетки», отвечающих периоду функции $c(\mathbf{r})$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что функция $\tilde{c}(\mathbf{k})$ отлична от нуля только для узлов «обратной решетки», расположенных на направлениях $\langle 100 \rangle$ вокруг истинных узлов обратной решетки матричной фазы, а выражение (34.13) описывает распределение интенсивностей в сателлитах на рентгенограммах сплавов, содержащих модулированную структуру. Расстояние между ближайшими сателлитами в направлениях $\langle 100 \rangle$ обратного пространства равно основному вектору трансляции «обратной решетки» модулированной структуры, равному $1/a_0$, где a_0 — период модулированной структуры.

Для того чтобы получить выражение для интегральной интенсивности сателлитов, отвечающих одномерной модулированной структуре (см. рис. 54, стр. 272), обратимся к выражениям (4.П.3), (4.П.5) и (4.П.6) Приложения 4. Из них следует, что

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = \tilde{c}(\tau, k_z) = (c_1^0 - c_2^0) \varphi_1^0(k_z) S(\tau) \frac{\sin \frac{1}{2} k_z L_z}{\sin \frac{1}{2} k_z a_0}, \quad (34.14)$$

где $\mathbf{k} = (\tau, k_z)$, k_z — проекция вектора \mathbf{k} на направление модуляции [001], τ — проекция вектора \mathbf{k} на плоскость (001), c_1^0 и c_2^0 — составы двух фаз, образующих модулированную структуру. Величина $\varphi_1^0(k_z)$ для модулированной структуры, изображенной на рис. 54, равна

$$\varphi_1^0(k_z) = \frac{2 \sin(k_z d/2)}{k_z}, \quad (34.15)$$

где d — толщина включений первой фазы (см. выражение (4.П.6)). Определение $S(\tau)$ дано в примечании к формуле (4.П.1). Подставляя (34.14) в (34.10) и учитывая, что для случая $a_0 \gg b$ $q \approx 2\pi H$, получим:

$$I(q) = |\Phi_M(\mathbf{k}, \mathbf{H})|^2 I_M(\mathbf{k}), \quad (34.16)$$

где

$$\Phi_M(\mathbf{k}, \mathbf{H}) = \left[\bar{f} \frac{3Ku_0}{c_{11}} \cdot \frac{2\pi H \mathbf{k}}{k^2} + f_B - f_A \right] \frac{4 \sin^2(k_z d/2)}{k_z^2} \quad (34.17)$$

— «атомный фактор» модулированной структуры,

$$I_M(\mathbf{k}) = |S(\tau)|^2 \frac{\sin^2(k_z L_z/2)}{\sin^2(k_z a_0/2)} \quad (34.18)$$

— ее интерференционная функция Лауэ. Функция (34.18) имеет резкие максимумы вблизи узлов «обратной решетки»

$$\frac{\mathbf{k}_m}{2\pi} = \frac{m}{a_0} \mathbf{n} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty), \quad (34.19)$$

расположенных на расстоянии $1/a_0$ друг от друга (\mathbf{n} — единичный вектор в направлении [001]). Каждому узлу «обратной решетки» (34.19) отвечает соответствующий спутник на рентгенограмме сплава. Распределение интенсивностей спутников описывается выражением (34.16).

Так как интерференционная функция Лауэ (34.18) отлична от нуля практически только в узлах «обратной решетки» (34.19), а «атомный фактор» (34.17) есть плавная функция своего аргумента k_z , то выражение (34.16) можно упростить, представив его в форме

$$I_m(\mathbf{k}, \mathbf{H}) = \left| \bar{f} \frac{3Ku_0}{c_{11}} \cdot \frac{2\pi(H\mathbf{k}_m)}{k_m^2} + f_B - f_A \right|^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 \frac{4 \sin^2(k_m d/2)}{k_m^2} I_M(\mathbf{k})$$

или же, используя (34.19), в форме

$$I_m(\mathbf{k}, \mathbf{H}) = \left| \bar{f} \frac{3Ku_0}{c_{11}} \frac{(H\mathbf{n})}{m} a_0 + f_B - f_A \right|^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 \frac{4 \sin^2(\pi m d/a_0)}{(\pi m/a_0)^2} I_M(\mathbf{k}), \quad (34.20)$$

где $I_m(\mathbf{k}, \mathbf{H})$ — распределение интенсивностей в сателлите m -го порядка вблизи рефлекса матрицы, характеризуемого вектором обратной решетки \mathbf{H} .

Для того чтобы получить выражение для интегральной интенсивности сателлита m -го порядка, необходимо проинтегрировать выражение (34.20) по k -пространству вблизи m -го узла «обратной решетки» модулированной структуры. Учитывая тождество

$$\int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} |S(\tau)|^2 \frac{\sin^2(k_z L_z/2)}{\sin^2(k_z a_0/2)} = \frac{L_z}{a_0^2} S_{(001)} = \frac{V}{a_0^2}, \quad (34.21)$$

где V — объем комплекса, $S_{(001)}$ — сечение комплекса плоскостью (001), и используя (34.21) в выражении для интегральной интенсивности m -го сателлита

$$I_m^0(\mathbf{H}) = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} I_m(\mathbf{k}, \mathbf{H}),$$

получим:

$$I_m^0(\mathbf{H}) = \left| \bar{f} \frac{3Ku_0}{c_{11}} \cdot \frac{(\mathbf{H}, \mathbf{n}) a_0}{m} + f_B - f_A \right|^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 \frac{4 \sin^2(\pi m d/a_0)}{\pi^2 m^2} V. \quad (34.22)$$

Если $f_A \approx f_B$, то интенсивность сателлитов в основном определяется эффектом искажений. В этом случае выражение (34.22) упрощается и приобретает вид

$$I_m^0(\mathbf{H}) = \left[\bar{f} \frac{3Ku_0 a_0}{c_{11}} \right]^2 \frac{(\mathbf{H}, \mathbf{n})^2}{m^4} \cdot \frac{\sin^2(\pi m d/a_0)}{\pi^2} V. \quad (34.23)$$

Из выражения (34.23) следует, что все сателлиты, расположенные в плоскости, проходящей через узел обратной решетки \mathbf{H} перпендикулярно к вектору \mathbf{n} , имеют нулевую интенсивность. Принимая во внимание последнее обстоятельство, можно построить распределение интенсивностей для одномерной модулированной структуры. Оно изображено на рис. 64.

В реальных условиях в сплаве одновременно присутствуют колонии одномерных периодических структур, модулированных в трех направлениях: [100], [010] и [001]. Создаваемая ими дифракционная картина может быть получена при наложении трех дифракционных картин, полученных в результате преобразований поворота и отражения дифракционной картины, изображенной на рис. 64. В итоге мы приходим к дифракционной картине, изображенной на рис. 63, построенной на основании данных рентгеноструктурного анализа.

Из выражения (34.23) следует, что отношение интенсивности сателлита m -го порядка к интенсивности сателлита первого

порядка равно

$$\frac{I_m^0}{I_1^0} = \frac{\sin^2 \pi m \gamma_1}{\sin^2 \pi \gamma_1} \cdot \frac{1}{m^4}, \quad \text{где} \quad \gamma_1 = \frac{d}{a_0} = \frac{c_2^0 - c_B}{c_2^0 - c_1^0}; \quad (34.24)$$

γ_1 — объемная доля первой фазы.

Выражение (34.24) показывает, что отношение интенсивности спутников второго порядка к интенсивности спутника первого

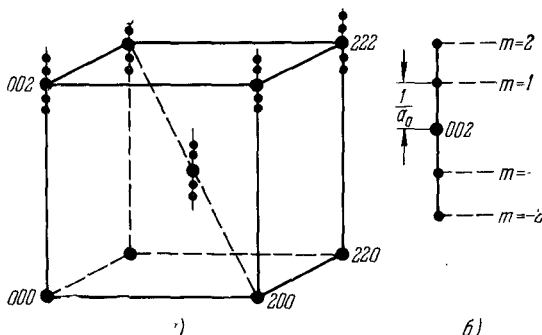


Рис. 64. а) Обратное пространство, отвечающее одномерной модулированной структуре, изображенной на рис. 54. б) Расположение спутников относительно узла обратной решетки (002).

порядка менее $1/16$, а интенсивности спутников третьего порядка — менее $1/81$. В симметричном случае, когда $\gamma_1 = 1/2$ (количество первой и второй фазы одинаково), интенсивности всех спутников четного порядка равны нулю.

В случае двухмерной модулированной структуры (рис. 56) выражение для интенсивности спутников можно получить аналогично тому, как было получено выражение (34.22). Будем иметь:

$$I_m^0 = \left| \bar{f} \frac{3Ku_0}{c_{11}} \frac{(\mathbf{H}, \mathbf{n})}{m} + f_B - f_A \right|^2 \left(\frac{c_1 - c_2}{2} \right)^2 \frac{\sin^2 \pi \gamma_1 m}{(\pi m)^2} V. \quad (34.25)$$

Выражение (34.25) отличается от соответствующего выражения (34.22) множителем $1/4$. В случае $f_A \approx f_B$ отношение интенсивностей спутников, связанных с двухмерной структурой, определяется тем же выражением (34.24). Эти спутники располагаются на двух прямых [100] и [010], проходящих через каждый узел обратной решетки матрицы. Учитывая, что интенсивности спутников в плоскостях, перпендикулярных к векторам \mathbf{H} , равна нулю, приходим к схеме дифракционной картины, изображенной на рис. 65.

Если в сплаве присутствуют три типа колоний двухмерных модулированных структур, отличающихся друг от друга ориентацией относительно осей куба, то наблюдаемая дифракционная

картина представляет собой суперпозицию трех картин, изображенных на рис. 65. При этом мы вновь приходим к схеме, приведенной на рис. 63, которая была установлена в результате экспериментальных исследований. Таким образом, в общем случае дифракционная картина сплава с сателлитами не может быть однозначно идентифицирована. Для того чтобы отличить случаи одномерной и двухмерной структуры, необходимо с помощью одноосного внешнего воздействия (например, деформации или магнитного поля) создать состояния с колониями только одного типа.

Следует также остановиться еще на одном весьма существенном обстоятельстве. Все полученные выше выводы справедливы в рамках приближения (2.36):

$$\varphi_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})} \approx \varphi_0(\mathbf{r}) + \varphi_0(\mathbf{r}) \cdot i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})$$

для рассеивающей способности узла решетки \mathbf{r} . Это приближение справедливо при

$$\frac{u}{d_{H_1 H_2 H_3}} = \frac{u \sqrt{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2}}{b} \sim \sqrt{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2} u_0 \ll 1.$$

Если принять во внимание высшие члены разложения функции $\varphi_0 e^{i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r})}$ по $(\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{r}))$, то выражения для интенсивностей сателлитов (34.22), (34.25) изменятся. Соответствующие поправки будут иметь порядок

$$\bar{f}^2 (H_1^2 + H_2^2 + H_3^2)^2 u_0^4. \quad (34.26)$$

Для одномерной модулированной структуры эти поправки не приводят к качественному изменению в расположении сателлитов. Однако в случае двухмерных структур ситуация представляется более сложной. Кроме обычных сателлитов, расположенных на направлениях типа $\langle 100 \rangle$ вокруг узлов обратной решетки матрицы, должны возникнуть «суперпозиционные» сателлиты, расположенные на других направлениях; их векторы «обратной решетки» есть

$$\mathbf{k}_m = 2\pi \left(\frac{m_1}{a_0} \mathbf{n}_1 + \frac{m_2}{a_0} \mathbf{n}_2 \right),$$

где $m_1, m_2 = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, а \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 — единичные векторы в направлениях $[100]$ и $[010]$. Интенсивность этих сателлитов имеет порядок (34.26). Она существенно ниже, чем интенсивность сателлитов, расположенных на направлениях типа $\langle 100 \rangle$.

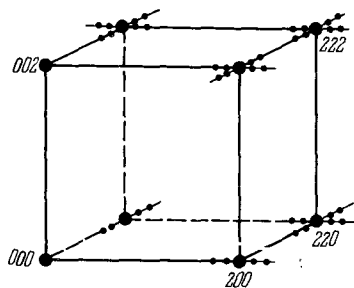


Рис. 65. Обратное пространство, отвечающее двухмерной модулированной структуре, изображенной на рис. 56, и расположение сателлитов.

§ 35. Электронномикроскопический анализ морфологии модулированных структур

Интерпретация рентгеновских и электронных дифракционных картин сплавов, содержащих сателлиты, не всегда является вполне однозначной. В частности, как отмечалось в предыдущем параграфе, расположение сателлитов в обратной решетке матрицы как для одномерной, так и для двухмерной модулированной структуры одинаково и поэтому не может быть использовано для идентификации типа модулированной структуры. Прогресс, достигнутый

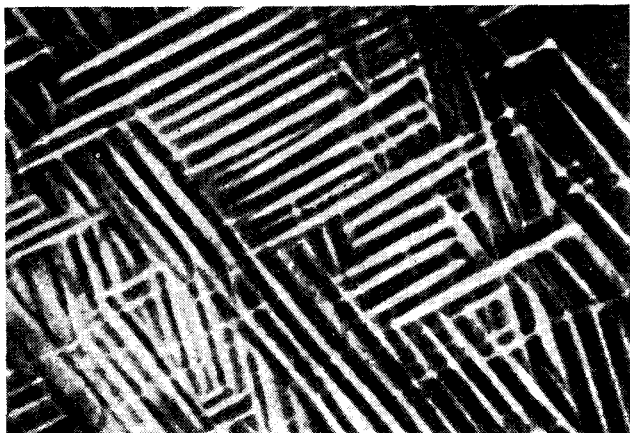


Рис. 66. Электронномикроскопическое изображение колоний одномерных модулированных структур в сплаве Fe — Si [219]. $\times 35000$.

при изучении морфологии модулированных структур, в огромной степени обусловлен широким использованием электронномикроскопических методов исследования. Электронномикроскопические исследования последних лет (см., например, [135, 228, 227, 213, 217, 230—234]), по-видимому, полностью подтвердили факт существования модулированных структур, хотя характер периодичности в некоторых случаях оказался более сложным, чем это можно было предположить на основании только рентгеновских данных.

В работе Бидермана и Кнеллера [135] было проведено одновременно рентгеновское и электронномикроскопическое исследование сплавов Cu — Ni — Fe, дающих сателлиты на рентгенограммах. Было показано, что гетерофазный твердый раствор представляет собой «сэндвичи» периодически чередующихся через одну пластинок двух выделяющихся фаз, имеющих габитус (001). Период распределения, определенный микроскопическим методом, согласуется с периодом, вычисленным по расстоянию между сател-

литами и узлами обратной решетки. Характер этой модулированной структуры полностью совпадает со структурой стабильной одномерной системы упруго-концентрационных доменов, полученной из теоретических соображений в § 30 (см. рис. 54). Пример электронномикроскопического изображения одномерной модулированной структуры в сплаве Fe — Si приведен на рис. 66. Периодически чередующиеся пластинки образованы фазами $\alpha_1(\text{Fe}_3\text{Si})$ и $\alpha_2(\text{FeSi})$.

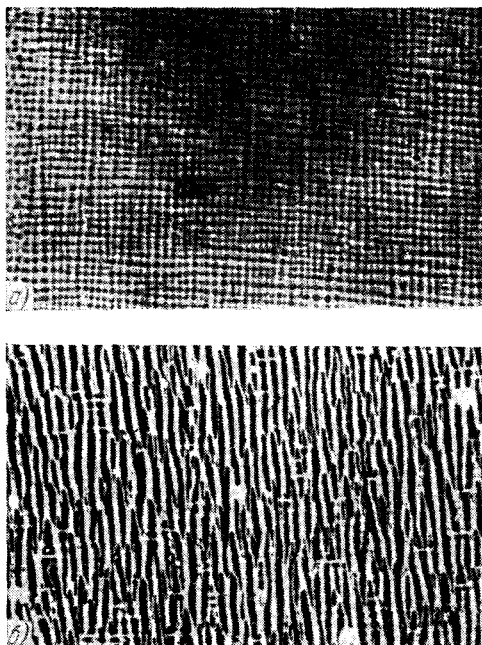


Рис. 67. Электронномикроскопические изображения двумерной модулированной структуры в сплаве тикональ, подвергнутом термомагнитной обработке (метод реплик). $\times 50\,000$. а) Сечение плоскостью (001). б) Сечение плоскостью (100).

В настоящее время, по-видимому, наиболее подробно изучена структура высококоэрцитивных сплавов альнико-тикональ, обнаруживающих в состоянии с модулированной структурой оптимальные магнитные свойства. Ниже мы остановимся более подробно на морфологии этих сплавов и сравним наблюдаемую морфологию с результатами теоретического анализа в §§ 30—33. В работах [213, 235], проведенных методом оксидных реплик, было показано, что в сплавах типа альнико наблюдается двумерная модулированная структура, образуемая периодически распределенными стержнями выделений новой фазы, вытянутыми вдоль оси [001] матрицы (рис. 67).

В сечении плоскостью (001) распределение стержнеобразных включений имеет вид периодической квадратной сетки, основные векторы трансляции которой направлены вдоль осей [100] и [010] матрицы (рис. 67, а). Такая совершенная структура возникает при термической обработке в магнитном поле, направленном вдоль оси [001]. Приложение магнитного поля обеспечивает исчезновение всех колоний

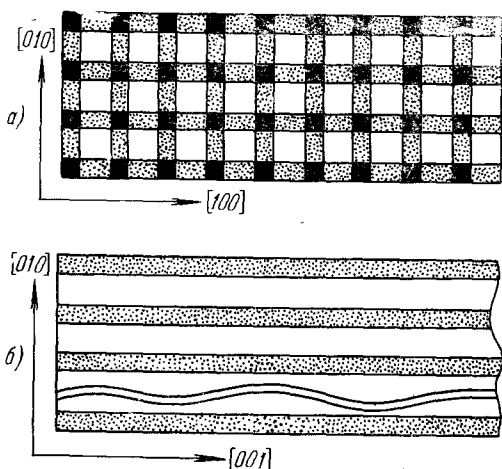


Рис. 68. Сечения плоскостями (001) (а) и (100) (б) комплекса, схематически представленного на рис. 56.

и вытянутых вдоль осей [100] и [010]. Остаются только колонии выделений, вытянутых вдоль оси [001]. Последнее обстоятельство, по-видимому, является причиной образования более крупномасштабных и поэтому более совершенных модулированных структур.

Интересно отметить, что двумерная модулированная структура, приведенная на электронномикроскопических изображениях сплавов типа альнико (рис. 67), обеспечивает

максимальную коэрцитивную силу. Причина этого связана со стержневидной формой выделений. Большая анизотропия размагничивающего фактора стержня препятствует процессу перемгничивания.

Теория, изложенная в § 31, прекрасно согласуется с экспериментальными данными [213, 235]. В этом можно убедиться, сравнивая электронномикроскопические изображения двумерной модулированной структуры в плоскостях (001) и (100) (рис. 67, а и б) и соответствующие сечения комплекса, представленного на рис. 56, плоскостями (001) и (100) (рис. 68, а и б). Сравнение рис. 67 и 68 показывает, что модулированная структура в сплавах типа альнико является двумерной и имеет ту же геометрию, что и двумерная структура (рис. 56), полученная в результате теоретического анализа.

Использование дифракционной электронной микроскопии позволило получить более детальные изображения структуры сплавов типа тикональ [230, 231, 233]. На рис. 69 приведены электронномикроскопические изображения двумерной модулированной структуры в плоскостях (100) и (001). На рис. 69, а ясно видно, что периодическая двумерная структура состоит из трех фаз:

из двух фаз, сильно отличающихся по составу, и прослойки фазы с промежуточным составом (сравните с рис. 68, а).

Последнее обстоятельство является важным аргументом в пользу теории, изложенной в § 31. В § 31 показано, что если составы двух фаз есть c_1 и c_2 , то состав третьей фазы, образующей прослойки, является промежуточным и равен $(c_1 + c_2)/2$. Трехфазный состав модулированной структуры является подтверждением того, что двухмерное распределение концентрации является суперпозицией одномерных распределений.

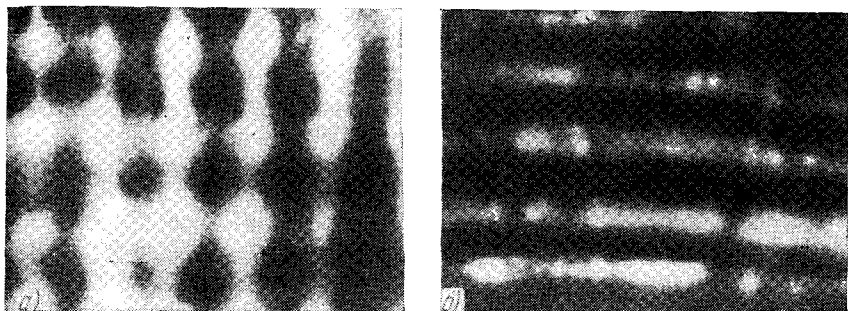


Рис. 69. Электронномикроскопическое изображение двухмерной модулированной структуры в сплаве типа тикональ, подвергнутом термомангнитной обработке (метод тонких фольг). $\times 60000$. а) Сечение плоскостью (001). б) Сечение плоскостью (100).

Наличие третьей фазы (переходных участков промежуточного состава) в двухмерной модулированной структуре отмечалось в работе [235]. Рентгеновские рефлексы от фазы промежуточного состава наблюдались в [236].

Подтверждение теории образования трехмерных структур со вторичной модуляцией, изложенной в § 32, можно найти на электронномикроскопических изображениях, полученных от сплавов типа тикональ, находящихся на более поздних стадиях распада. На рис. 70, а [133] видна периодическая структура в сечении плоскостью (100). Стержни, вытянутые вдоль направления [001], подвергнуты вторичной модуляции. Они представляют собой «сэндвичи», состоящие из приблизительно равнотолщинных пластинок двух равновесных фаз. Для сравнения на рис. 70, б приведено соответствующее сечение комплекса, полученного в результате теоретического анализа и изображенного на рис. 58. В § 32 было показано, что толщины пластинок двух равновесных фаз, имеющих габитус (001), равны между собой. Этот вывод также согласуется с электронномикроскопическим изображением на рис. 70, а.

При сравнении результатов, изложенных в §§ 30—32, с экспериментом следует иметь в виду, что теория упруго-концентра-

ционных доменов, по существу, является термодинамической и поэтому не затрагивает кинетических аспектов формирования структуры. Поэтому на промежуточных стадиях распада можно, в принципе, ожидать образование различных малоустойчивых структур, морфология которых отлична от морфологии структур, изображенных на рис. 54, 56, 58. Следует, однако, также иметь в виду, что одномерные и вторично модулированные трехмерные структуры практически стабильны при условии сохранения когерентного

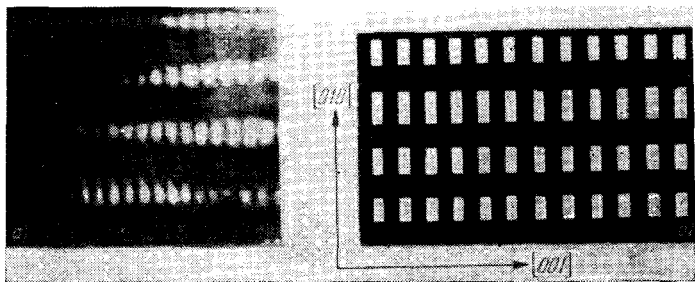


Рис. 70. а) Электронномикроскопическое изображение вторично модулированной структуры в сплаве типа тикональ в плоскости (100). б) Сечение плоскостью (100) комплекса, изображенного на рис. 58.

соприжения кристаллических решеток. Поэтому их эволюция должна идти за счет «огрубления» структуры (увеличения параметров периодического распределения и соответствующего увеличения размеров частиц), а не за счет перехода к структурам, имеющим другую топологию¹⁾.

Монотонное увеличение периодов модулированной структуры лучше всего может наблюдаться по уменьшению расстояния между сателлитами и узлами обратной решетки матрицы. Это расстояние уменьшается с увеличением времени отжига. Последнее обстоятельство послужило в свое время аргументом против модели Харгривса и Дэниэля и Липсона — см., например, [167]. Согласно [167], непрерывное увеличение периода модуляции возможно только в результате полного разрушения старой периодической структуры и последующего формирования новой. Такой процесс, естественно, представляется маловероятным.

Следует, однако, заметить, что существует довольно простой механизм монотонного увеличения периода модулированной структуры за счет удаления (в данном случае — растворения) экстраплоскостей, образованных выделениями. Изменяя расстояние между экстраплоскостями, можно практически непрерывно изме-

¹⁾ Другой путь эволюции — это снятие внутренних напряжений за счет нарушения когерентности на межфазных границах.

нять период модуляции. Описанный процесс увеличения периода представляет собой аналог переползания дислокаций. Существование таких «дислокаций» было, по-видимому, впервые отмечено в [233, 237].

В отличие от структур, приведенных на рис. 54 и 58, двумерная модулированная структура (рис. 56) является метастабильной. Поэтому ее эволюция, в отличие от первых двух, может происходить за счет качественной перестройки, ведущей к образованию структур с другой топологией. По-видимому, двумерная модулированная структура должна переходить в более стабильную трехмерную в результате вторичной модуляции стержней промежуточного состава. Именно такая последовательность в перестройке структуры отмечалась при электронномикроскопических исследованиях [232, 233, 237].

В работах [238, 239, 217] было показано, что на начальных этапах распада образуется система хаотически распределенных равноосных включений, которые на более поздних этапах переходят либо в трехмерную модулированную структуру (отличающуюся от структуры на рис. 58), либо же сразу в одномерную или двумерную структуру. В тех случаях, когда размерный эффект в сплаве достаточно велик, модулированные структуры могут образовываться сразу.

Модулированные структуры с хорошо выраженной периодичностью, по-видимому, возникают в тех случаях, когда объемные доли матрицы и выделяющейся фазы соизмеримы друг с другом [213]. Этот вывод согласуется с результатами §§ 30—32. В самом деле, условия образования периодических доменных структур, полученные в §§ 30—32, сводятся к неравенству (30.5):

$$(r_0/L)^{1/2} \ll 1, \quad (35.1)$$

где L — характерный линейный размер области, занятой модулированной структурой, r_0 — материальная константа

$$r_0 = \frac{16\pi\gamma_{(001)}}{|\Delta|(c_{11} - c_{12})} \cdot \frac{1}{\alpha(\gamma_1)} \left(\frac{c_{11}}{3K_{10}(c_1^0 - c_2^0)} \right)^2, \quad (35.2)$$

имеющая размерность длины. Константа r_0 зависит от среднего состава сплава \bar{c} через величину

$$\alpha(\gamma_1) = \alpha \left(\frac{c_2^0 - \bar{c}}{c_2^0 - c_1^0} \right),$$

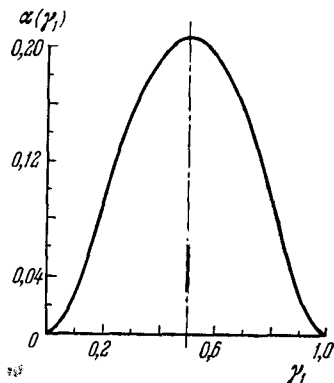


Рис. 71. Зависимость $\alpha = \alpha(\gamma_1)$.

определяемую выражением (4.П.17). График функции $\alpha = \alpha(\gamma_1)$, приведенный на рис. 71, показывает, что величина $\alpha(\gamma_1)$ принимает максимальное значение при $\gamma_1 = (c_2^0 - \bar{c}) / (c_2^0 - c_1^0) = 1/2$, когда объемы фаз равны друг другу. Из определения (35.2) следует, что при $\gamma_1 = 1/2$ неравенство (35.1) усиливается и возникают оптимальные условия для реализации модулированных структур. Напротив, при $\gamma_1 \rightarrow 0$ неравенство (35.1) нарушается. Последнее имеет место, если средний состав сплава \bar{c} находится вблизи границ растворимости c_1^0 или c_2^0 и, следовательно, в соответствии с правилом «рычага», объемная доля одной из выделяющихся фаз существенно меньше, чем объемная доля другой фазы. При $\gamma_1 \rightarrow 0$ $\alpha(\gamma_1) \rightarrow 0$, $r_0 \rightarrow \infty$ и, следовательно, неравенство (35.1) перестает выполняться. Это значит, что образование модулированных структур, рассмотренных в предыдущем параграфе, оказывается невозможным.

§ 36. Происхождение слабо тетрагональных фаз

Рентгеновские исследования показали, что в сплавах, дающих сателлиты на рентгенограммах, имеется, как правило, следующая последовательность стадий распада [163, 240]: «сателлитная» стадия, стадия сосуществования слабо тетрагональных фаз и равновесная стадия (гетерофазная смесь двух равновесных кубических фаз). Однако это деление на стадии, по-видимому, является довольно условным (см., например, [163]). В настоящее время известно, что при исследовании распадающихся сплавов с помощью жесткого рентгеновского излучения возможны ситуации, когда вблизи рефлексов с малыми индексами отражения наблюдаются сателлиты, а вблизи рефлексов с большими индексами — отдельные отражения от слабо тетрагональных фаз [241]. Последнее обстоятельство, по существу, свидетельствует о том, что ответ на вопрос, будут ли в данном конкретном случае наблюдаться сателлиты или же отдельные рефлексы от структурных составляющих модулированной структуры, не связан со структурными особенностями исследуемого объекта. Он зависит от оптических условий рассеяния рентгеновских лучей.

Вопрос об оптической когерентности гетерофазной системы обсуждался в § 27 и § 34. В § 34 было показано, что при рассеянии на модулированной структуре возникают сателлиты, если выполняются неравенства (34.2), и наблюдаются отдельные рефлексы от фазовых составляющих модулированной структуры, если знак неравенства (34.2) изменяется на противоположный:

$$a_0 \varepsilon_j \gg d_{H_1 H_2 H_3} = \frac{\bar{b}}{\sqrt{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2}}. \quad (36.1)$$

Неравенство (36.1) показывает, что возможность наблюдения рефлексов от отдельных фаз действительно зависит от оптических

условий. Это неравенство усиливается для рефлексов с высокими индексами отражения ($H_1 H_2 H_3$) и, наоборот, ослабляется для рефлексов с малыми индексами. При этом можно представить себе реальную ситуацию, когда неравенство (36.1) выполняется для рефлексов с высокими индексами и не выполняется для рефлексов с малыми индексами. Тогда вблизи первых будут наблюдаться тетрагональные дублеты, а вблизи вторых — сателлиты (этот случай, по-видимому, имел место в [241]). Таким образом, мы приходим к выводу, что лучшие условия для наблюдения тетрагональных фаз могут быть достигнуты, если исследовать сплавы с большим периодом модуляции a_0 (т. е. сплавы, взятые на более поздней стадии распада) и использовать при этом высокие индексы отражения.

Эффект тетрагональности многие авторы связывают с упругими искажениями, возникающими при когерентном сопряжении кубических фаз с различными параметрами решетки [134, 137, 139, 242].

Особенно убедительное доказательство того, что тетрагональность промежуточных фаз связана с упругой деформацией, а не с какими-либо другими специфическими факторами, было получено для сплава типа тикональ в [242, 243]. В [242] была электролитически выделена тетрагональная β_2 -фаза, которая после выделения имела кубическую решетку. Так как эффект тетрагональности возникает в результате сопряжения решеток различных фаз, то степени тетрагональности и ориентационные соотношения между тетрагональными фазами определяются морфологией модулированной структуры.

Результаты, приведенные в § 29, позволяют рассчитать однородную деформацию в структурных составляющих модулированной структуры и, следовательно, определить степень тетрагональности фаз в зависимости от морфологии модулированной структуры.

В одномерной системе периодически чередующихся пластинок двух равновесных фаз, изображенной на рис. 54, включения будут иметь тетрагональную решетку. Тетрагональная деформация в этой системе будет описываться выражением (29.30):

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3Ku_0/c_{11} \end{pmatrix} c_1^{[001]}(z), \quad (36.2)$$

где $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ — модуль всестороннего сжатия, c_{11} и c_{12} — упругие постоянные. Так как

$$c_1^{[001]}(z) = \begin{cases} c_1^0 - \bar{c}, & \text{если координата } z \text{ находится} \\ & \text{внутри включений первой фазы,} \\ c_2^0 - \bar{c}, & \text{если координата } z \text{ находится} \\ & \text{внутри включения второй фазы,} \end{cases}$$

то из (36.2) следует, что параметры решетки включений первой фазы равны

$$c_I = \bar{b} (1 + \varepsilon_{zz}(I)) = \bar{b} \left[1 + \frac{3Ku_0}{c_{11}} (c_1^0 - \bar{c}) \right], \quad a_I = \bar{b} (1 + \varepsilon_{xx}(I)) = \bar{b}, \quad (36.3)$$

где \bar{b} — параметр кубической решетки однородного твердого раствора, c_I и a_I — параметры решетки первой тетрагональной фазы. Параметры решетки второй тетрагональной фазы будут равны

$$c_{II} = \bar{b} \left[1 + \frac{3Ku_0}{c_{11}} (c_2^0 - \bar{c}) \right], \quad a_{II} = \bar{b}. \quad (36.4)$$

Степени тетрагональности обеих фаз соответственно равны:

$$\begin{aligned} \frac{c_I}{a_I} &= 1 + \frac{3Ku_0}{c_{11}} (c_1^0 - \bar{c}) = 1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 (c_1^0 - \bar{c}), \\ \frac{c_{II}}{a_{II}} &= 1 + \frac{3Ku_0}{c_{11}} (c_2^0 - \bar{c}) = 1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 (c_2^0 - \bar{c}). \end{aligned} \quad (36.5)$$

Важно отметить, что для одномерной модулированной структуры, представляющей собой систему чередующихся пластинок двух фаз, выполняются соотношения

$$a_I = a_{II} = \bar{b}, \quad (36.6)$$

установленные в (36.3) и (36.4). Эти соотношения означают, что параметры решетки a всех фаз равны параметру решетки исходного однородного твердого раствора. Что же касается параметра c , то для одной фазы он будет больше, а для другой фазы — меньше, чем параметр однородного раствора \bar{b} . При этом ось тетрагональности обеих фаз будет направлена перпендикулярно к плоскости габитуса пластинок (001).

Выражения (36.3) — (36.5) можно упростить, выразив параметры решетки тетрагональных фаз и их степени тетрагональности через параметры решетки свободных от напряжения кубических фаз, формирующих модулированную структуру. Для этого воспользуемся соотношениями, следующими из правила Вегарда:

$$b_1^0 = \bar{b} [1 + u_0 (c_1^0 - \bar{c})], \quad b_{II}^0 = \bar{b} [1 + u_0 (c_2^0 - \bar{c})], \quad (36.7)$$

где b_1^0 и b_{II}^0 — параметры решетки кубических фаз, свободных от напряжений.

Исключая множители $u_0 (c_1^0 - \bar{c})$ и $u_0 (c_2^0 - \bar{c})$ из (36.3) — (36.5), получим:

$$c_I = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} (b_1^0 - \bar{b}), \quad c_{II} = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} (b_{II}^0 - \bar{b}) \quad (36.8)$$

и

$$\frac{c_I}{a_I} = 1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \cdot \frac{b_I^0 - \bar{b}}{\bar{b}},$$

$$\frac{c_{II}}{a_{II}} = 1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \cdot \frac{b_{II}^0 - \bar{b}}{\bar{b}}. \quad (36.9)$$

Соотношения (36.8) и (36.9) могут быть проверены экспериментально. Примером, подтверждающим выводы теории в отношении одномерных модулированных структур, могут служить сплавы Cu — Ni — Fe [240]. На ранних стадиях распада эти сплавы дают сателлиты на рентгенограммах. На более поздних стадиях отпуска рентгенограмма сплава содержит рефлексы от двух слабо тетрагональных фаз, имеющих одинаковые параметры a , равные параметру решетки однородного кубического твердого раствора:

$$a_I = a_{II} = \bar{b} = 3,56 \text{ \AA}$$

(сравните с (36.6)) и различные параметры c . Равновесные параметры решетки кубических фаз равны $b_I^0 = 3,53 \text{ \AA}$ и $b_{II}^0 = 3,59 \text{ \AA}$. Пользуясь приведенными численными значениями для \bar{b} , b_I^0 и b_{II}^0 и выражениями (36.9), можно рассчитать степени тетрагональности фаз и сравнить их с экспериментальными значениями. Приняв упругие постоянные сплава равными упругим постоянным чистой меди ($c_{11} = 1,684 \cdot 10^{12} \text{ дн/см}^2$, $c_{12} = 1,214 \cdot 10^{12} \text{ дн/см}^2$) и используя их в выражениях (36.9), получим:

$$\frac{c_I}{a_I} = 1 + \frac{1,684 + 2 \cdot 1,214}{1,684} \cdot \frac{3,53 - 3,56}{3,56} = 0,98, \quad (36.10)$$

$$\frac{c_{II}}{a_{II}} = 1 + \frac{1,684 + 2 \cdot 1,214}{1,684} \cdot \frac{3,59 - 3,56}{3,56} = 1,02.$$

Вычисленные значения (36.10) в точности совпадают с измеренными значениями степени тетрагональности фаз [240], равными 0,98 и 1,02 соответственно.

Для двухмерной модулированной структуры (рис. 56) деформация фаз, связанная с их когерентным сопряжением, будет описываться тензором (29.31), который можно представить в форме

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 \begin{pmatrix} c_2^{[100]}(x) & 0 & 0 \\ 0 & c_2^{[010]}(y) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (36.11)$$

В стержнях, вытянутых вдоль оси $[001]$ и имеющих состав c_1 (фаза I), $c_2^{[100]}(x) = c_2^{[010]}(y) = (c_1 - \bar{c})/2$, и, следовательно,

в соответствии с (36.11) получим:

$$\varepsilon_{ij}(\text{I}) = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 \frac{c_1 - c}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (36.12)$$

В стержнях, имеющих состав c_2 (фаза II), $c_2^{[100]}(x) = c_2^{[010]}(y) = (c_2 - \bar{c})/2$, и, следовательно, в соответствии с (36.11) имеем:

$$\varepsilon_{ij}(\text{II}) = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 \frac{c_2 - \bar{c}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (36.13)$$

Наконец, в стержнях промежуточного состава $(c_1 + c_2)/2$ (фаза III) возможны два случая:

$$c_2^{[100]}(x) = \frac{c_1 - \bar{c}}{2}, \quad c_2^{[010]}(y) = 0 \quad \text{и} \quad c_2^{[100]}(x) = 0, \quad c_2^{[010]}(y) = \frac{c_2 - \bar{c}}{2}.$$

Соответствующие им деформации, как это следует из (36.11), равны

$$\varepsilon'_{ij}(\text{III}) = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 \frac{c_1 - \bar{c}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (36.14)$$

$$\varepsilon''_{ij}(\text{III}) = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} u_0 \frac{c_2 - \bar{c}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (36.15)$$

Из (36.12) следует, что фаза I является тетрагональной и имеет параметры

$$c_{\text{I}} = \bar{b}, \quad a_{\text{I}} = \bar{b} [1 + \varepsilon_{xx}(\text{I})] = \bar{b} \left[1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} u_0 (c_1 - \bar{c}) \right] = \\ = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{\text{I}}^0 - \bar{b}). \quad (36.16)$$

Ось тетрагональности этой фазы направлена вдоль оси z (вдоль направления стержней [001]). Вторая фаза также является тетрагональной и имеет параметры решетки, как это следует из (36.13), равные

$$c_{\text{II}} = \bar{b}, \quad a_{\text{II}} = \bar{b} [1 + \varepsilon_{xx}(\text{II})] = \bar{b} \left[1 + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} u_0 (c_2 - \bar{c}) \right] = \\ = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{\text{II}}^0 - \bar{b}). \quad (36.17)$$

Ось тетрагональности фазы II также направлена вдоль оси стержней [001].

Наконец, из (36.14) и (36.15) следует, что фаза III является тетрагональной и имеет параметры

$$c'_{\text{III}} = a_{\text{I}}, \quad c''_{\text{III}} = a_{\text{II}}, \quad a'_{\text{III}} = \bar{b}, \quad a''_{\text{III}} = \bar{b}. \quad (36.18)$$

Оси тетрагональности фазы III параллельны осям [100] и [010] (перпендикулярны к осям стержней [001]).

При сравнении теории с экспериментом особое значение приобретает тот факт, что в трехфазной системе, которую образует двухмерная модулированная структура, отличны друг от друга только три параметра решетки фаз. Некоторые параметры решетки различных фаз в точности равны друг другу:

$$\begin{aligned} c_I &= c_{II} = a_{III} = \bar{b}, \\ a_I &= c'_{III} = \bar{b} + \frac{c_{II} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_I^0 - \bar{b}), \\ a_{II} &= c''_{III} = \bar{b} + \frac{c_{II} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{II}^0 - \bar{b}). \end{aligned} \quad (36.19)$$

Равенства (36.19) показывают, что рефлексы фазы III трудно наблюдаемы. Они попадают в те же точки обратного пространства, в которые попадают рефлексы фаз I и II.

Рентгеновские и электронномикроскопические исследования сплавов типа тикональ подтверждают полученные выводы, касающиеся наведенной тетрагональности фаз в двухмерной модулированной структуре. В работах [242, 243] было показано, что двухмерные модулированные структуры, образуемые стержневидными выделениями, содержат две тетрагональные фазы β и β_2 (наблюдение рефлексов третьей тетрагональной фазы затруднено в силу причин, изложенных выше). Оси тетрагональности этих фаз направлены вдоль оси стержневидных выделений. Параметры с кристаллических решеток обеих фаз равны параметру решетки однородного кубического твердого раствора. Так, например, в сплаве типа ЮНДК-3575 параметры решеток обеих тетрагональных фаз принимают следующие значения [243]:

$$\begin{aligned} c_\beta &= c_I = 2,880 \text{ \AA}, \quad c_{\beta_2} = c_{II} = 2,880 \text{ \AA}, \\ a_\beta &= a_I = 2,863 \text{ \AA}, \quad a_{\beta_2} = a_{II} = 2,909 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (36.20)$$

Параметр решетки однородного кубического твердого раствора, полученный в результате закалки, равен

$$\bar{b} = 2,880 \text{ \AA}. \quad (36.21)$$

Экспериментально наблюдаемые соотношения между параметрами решеток (36.20) согласуются с соотношениями, следующими из теоретических представлений (имеется в виду равенство параметров c обеих фаз параметру решетки однородного кубического твердого раствора) о двухмерных модулированных структурах как о системе упруго-концентрационных доменов. Однако наиболее убедительным аргументом в пользу этих представлений является превосходное количественное согласие между наблюдаемыми и вычисленными с помощью формул (36.19) параметрами решетки a_β и a_{β_2} тетрагональных фаз.

В работе [242] было показано, что одна из выделяющихся фаз (β_2), будучи извлеченной из матрицы, становится кубической

и имеет параметр

$$b_{\beta_2}^0 = b_{\text{II}}^0 = 2,905 \text{ \AA}. \quad (36.22a)$$

Параметр второй равновесной кубической фазы в состоянии, свободном от внутренних напряжений, равен

$$b_{\beta}^0 = b_{\text{I}}^0 = 2,863 \text{ \AA}. \quad (36.22b)$$

Принимая для постоянных упругости численные значения, которые эти постоянные имеют в чистом железе,

$$c_{11} = 2,335 \cdot 10^{12} \text{ дн/см}^2, \quad c_{12} = 1,355 \cdot 10^{12} \text{ дн/см}^2, \quad (36.23)$$

и воспользовавшись формулами (36.19) и численными значениями параметров равновесных фаз (36.22а, б), можно вычислить параметры решетки a_{β} , c_{β} и a_{β_2} , c_{β_2} слабо тетрагональных фаз:

$$\begin{aligned} a_{\beta} = a_{\text{I}} = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{\beta}^0 - \bar{b}) = \\ = 2,880 + \frac{2,335 + 2 \cdot 1,355}{2 \cdot 2,335} (2,863 - 2,880) = 2,862 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{\beta_2} = a_{\text{II}} = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{\beta_2}^0 - \bar{b}) = \\ = 2,880 + \frac{2,335 + 2 \cdot 1,355}{2 \cdot 2,335} (2,905 - 2,880) = 2,907 \text{ \AA}, \quad (36.24) \\ c_{\beta} = c_{\beta_2} = \bar{b} = 2,880 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Сравнивая вычисленные (36.24) и наблюдаемые (36.20) значения параметров решетки тетрагональных фаз в сплаве типа тикональ, можно убедиться в том, что расхождение между ними не выходит за рамки точности рентгеновского определения параметров решетки.

Несколько более сложной представляется ситуация с трехмерной вторично модулированной структурой, изображенной на рис. 58. В том случае, когда период вторичной модуляции $a_{[001]}^0$ стержней промежуточного состава $(c_1^0 + c_2^0)/2$ достаточно мал и удовлетворяет условию когерентности

$$u_0 a_{[001]}^0 \ll d_{\text{H}_2\text{H}_3},$$

трехмерная модулированная структура рассеивает точно так же, как и двумерная (т. е. вторичная модуляция не приводит к наблюдаемым рентгеновским эффектам). Последнее связано с тем обстоятельством, что «сэндвичи», в которые превращаются стержни промежуточного состава, рассеивают когерентно и проявляются как однородные тетрагональные стержневидные включения в двумерной структуре, имеющие параметры решетки (36.18). Если масштаб вторичной модуляции становится достаточно большим и

$$u_0 a_{[001]}^0 \gg d_{\text{H}_2\text{H}_3},$$

то мы должны наблюдать рефлексы от пластинок «сэндвича». Так как параметры решетки в плоскости габитуса (001) этих пластинок не могут измениться в результате вторичной модуляции, то изменяться будут только параметры решетки вдоль оси стержня [001] (оси, перпендикулярной к плоскости габитуса). При этом, по сравнению с двумерной модулированной структурой, возникнут два новых параметра решетки. Они могут быть вычислены по формулам (36.8):

$$c_{IV} = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \bar{b} u_0 \left(c_1^0 - \frac{c_1^0 + c_2^0}{2} \right) = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{II}^0 - b_I^0),$$

$$c'_{IV} = \bar{b} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \bar{b} u_0 \left(c_2^0 - \frac{c_1^0 + c_2^0}{2} \right) = \bar{b} - \frac{c_{11} + 2c_{12}}{2c_{11}} (b_{II}^0 - b_I^0).$$

Используя численные значения (36.22а, б) и (36.23) для сплава типа тикональ, получим:

$$c_{IV} = 2,880 + \frac{2,335 + 2 \cdot 1,355}{2 \cdot 2,335} (2,905 - 2,863) = 2,925 \text{ \AA},$$

$$c'_{IV} = 2,880 - \frac{2,335 + 2 \cdot 1,355}{2 \cdot 2,335} (2,905 - 2,863) = 2,835 \text{ \AA}.$$

Теоретические выводы, полученные в настоящем параграфе, могут быть весьма эффективным средством рентгеновской идентификации модулированных структур в сплавах, дающих сателлиты на рентгенограммах. Вкратце эти выводы можно сформулировать следующим образом.

1) Наблюдение двух слабо тетрагональных фаз, параметры решетки a которых равны параметру решетки однородного твердого раствора, а параметры c соответственно больше и меньше параметра решетки однородного раствора, свидетельствует об одномерном характере модулированной структуры. Последняя представляет собой колонии периодически чередующихся пластинчатых включений, перпендикулярных к одному из трех направлений $\langle 100 \rangle$ (рис. 54).

2) Наблюдение двух слабо тетрагональных фаз, имеющих параметры решетки c , равные параметру решетки однородного раствора, а параметры решетки a соответственно больше и меньше параметра решетки однородного раствора, свидетельствует о двумерном характере модулированной структуры (рис. 56). Эта структура представляет собой периодическую систему стержневидных включений трех фаз.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

§ 37. Введение

В трех предыдущих главах была изложена теория взаимодействия включений новой фазы, обусловленного интерференцией упругих деформационных полей, создаваемых этими включениями. Было установлено, что именно деформационное взаимодействие приводит к формированию определенной гетерофазной доменной структуры, представляющей собой правильную систему периодически чередующихся включений. Исследованные гетерофазные системы являются макроскопическими объектами, так как соответствующие характерные масштабы неоднородностей — размеры включений и расстояния между ними — существенно превышают межатомные расстояния. Именно поэтому все рассмотрение проводилось в рамках макроскопического подхода с помощью континуальной теории упругости.

В тех случаях, когда источниками внутренних напряжений служат не включения новой фазы, а точечные дефекты (например, примесные атомы), мы имеем дело, по существу, с той же ситуацией, что и в гетерофазной системе. Деформационное взаимодействие примесных атомов, вызванное искажениями кристаллической решетки матрицы, также должно приводить к образованию определенных конфигураций примесных атомов, которые обеспечивают минимум упругой энергии. Единственное принципиальное различие, которое существует между системой включений новой фазы в матрице и системой примесных атомов в кристаллической решетке матрицы, заключается в том, что в последнем случае масштабы точечных дефектов и расстояния между ними оказываются соизмеримыми с межатомными расстояниями. Это означает, что потенциалы взаимодействия примесных атомов должны вычисляться с помощью теории упругости, учитывающей дискретное строение кристаллической решетки.

Следует ожидать, что деформационное взаимодействие примесных атомов будет особенно значительным в случае растворов внедрения, когда атомы примеси располагаются в междоузлиях решетки матрицы и поэтому вызывают особенно значительные статические искажения решетки. Перераспределение атомов внедрения по междоузлиям, приводящее к релаксации внутрен-

них напряжений, по существу представляет собой процесс упорядочения в растворе внедрения, подробно обсуждавшийся в главе III. Одной из самых интересных особенностей упорядочения в твердых растворах внедрения является экспериментальное обнаружение упорядоченных структур при чрезвычайно малых концентрациях примеси внедрения (порядка атомных процентов). Оценка энергии межатомного взаимодействия примеси внедрения, произведенная с помощью уравнения (10.44), показывает, что существование упорядоченной структуры при комнатных температурах и при составах порядка атомных процентов возможно, если энергия упорядочения имеет порядок 1 эв (порядок энергии сублимации). В изученных в настоящее время упорядоченных растворах типа замещения энергия упорядочения имеет величину, меньшую названной по крайней мере на два порядка.

Одна из основных особенностей раствора внедрения, отличающая его от раствора замещения, заключается в том, что концентрационные коэффициенты изменения параметров кристаллической решетки, являющиеся мерой статических искажений, на порядок выше соответствующих коэффициентов в растворах замещения. Это обстоятельство наводит на мысль связать аномально сильное (по сравнению с растворами замещения) взаимодействие примеси в растворах внедрения с упругими искажениями кристаллической решетки. Идея о доминирующей роли деформационного взаимодействия, обусловленного упругими искажениями решетки, была впервые выдвинута Зинером [164] для объяснения существования тетрагональности в железо-углеродистом мартенсите. Однако теория Зинера носила весьма приближенный характер, так как в ней не учитывался дискретный характер кристаллической решетки.

Оценка деформационного взаимодействия точечных дефектов дает для энергии упорядочения величину $V \sim v\lambda u_0^2$, где v — объем, приходящийся на одну элементарную ячейку растворителя, λ — характерный модуль упругости, u_0 — концентрационный коэффициент линейного расширения решетки. Выбирая типичные значения названных величин для растворов внедрения: $v \sim 10^{-23} \text{ см}^3$, $\lambda \sim 10^{12} \text{ эрг/см}^2$, $u_0 \sim 1$, имеем $V \sim 1 \text{ эв}$. Для растворов замещения типичные значения u_0 имеют порядок 10^{-2} . Этим значениям u_0 соответствует энергия $V \sim 10^{-4} \text{ эв}$ или в температурных единицах $V \sim 1 \text{ }^\circ\text{К}$. Таким образом, вклад деформационной энергии в энергию упорядочения растворов замещения существенно меньше, чем вклад энергий другого происхождения (последний имеет порядок температур фазового превращения, т. е. $\sim 10^2 \text{ }^\circ\text{К}$).

Как будет показано ниже, упругая энергия твердого раствора отсчитывается от состояния твердого раствора, в котором атомы растворителя занимают узлы идеальной «средней» решетки.

Если фиксировать положения атомов растворителя в узлах «средней» решетки, то перестановки атомов внедрения, по определению, не приводят к изменению упругой энергии системы. Ту

же часть полной энергии системы, которая зависит от таких перестановок, можно условно назвать химической энергией взаимодействия. Введенная таким образом химическая энергия включает в себя кулоновскую энергию и кинетическую энергию электронного газа, вычисленную при условии, что кристаллический остов атомов растворителя представляет собой идеальную «среднюю» решетку.

Отсюда следует, что химическая энергия растворов внедрения имеет тот же порядок, что и соответствующая энергия в растворах замещения. Как было показано выше, вклад упругой энергии в энергию смещения твердых растворов замещения мал. Таким образом, можно полагать, что доля химической энергии в энергии упорядочения в растворах внедрения имеет тот же порядок, что и полная энергия смещения в растворах замещения. Последняя имеет порядок κT_0 , где T_0 — температура фазового перехода порядок — беспорядок. Так как практически во всех известных случаях растворов замещения $T_0 \sim 10^3$ °К, то $\kappa T_0 \sim 10^{-7}$ эв, что на два порядка ниже, чем упругая энергия раствора внедрения, имеющая порядок 1 эв. Эти оценки позволяют сделать вывод, что при $u_0 \sim 1$ деформационная энергия играет определяющую роль в термодинамике твердого раствора.

В гл. III было показано, что в приближении самосогласованного поля вся термодинамика твердого раствора определяется несколькими параметрами. Эти параметры представляют собой фурье-компоненты потенциалов парного взаимодействия (энергий смещения) в точках обратной решетки, отвечающих положениям сверхструктурных и структурных узлов обратной решетки. В связи с этим для исследования вклада деформационной энергии в термодинамику твердого раствора необходимо построить микроскопическую теорию, которая давала бы возможность вычислять фурье-компоненты деформационного потенциала в различных точках обратного пространства. Такая теория была предложена в работах автора настоящей книги [245, 246] и в аналогичной форме в работах Кука и де Фонтена [247, 248] и Хоффмана [249]. Так как результаты [247—249] совпадают с [246], то ниже при изложении теории потенциалов деформационного взаимодействия мы будем следовать работе [246].

§ 38. Потенциалы деформационного взаимодействия примесных атомов в растворах внедрения и замещения

Рассмотрим раствор внедрения, решетка растворителя которого может быть получена трансляцией одного атома. Такая решетка представляет собой одну из четырнадцати решеток Бравэ. Примем, что все междоузлия, в которые могут попадать атомы внедрения, кристаллографически эквивалентны, т. е. могут быть получены из одного междоузлия посредством трансляций и поворотов, входящих в пространственную группу решетки растворите-

ля. Пусть на одну примитивную ячейку решетки растворителя приходится ν позиций внедрения, нумеруемых индексом $p = 1, 2, \dots, \nu$. Для рассматриваемого нами случая одноатомной решетки положения любого междоузлия внедрения можно характеризовать заданием координаты атома растворителя \mathbf{R} , определяющей положение примитивной ячейки, и номером p междоузлия в этой ячейке. Все полученные результаты будут также годиться для описания твердого раствора замещения.

В основу вычисления энергий парного взаимодействия, обусловленных упругими искажениями, положено выражение, предложенное в [250] для вычисления атомных смещений, вызванных точечными дефектами:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} A^{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_i(\mathbf{R}) u_j(\mathbf{R}') - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', p=1}^{p=\nu} (\mathbf{F}_p(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R})) c_p(\mathbf{R}'), \quad (38.1)$$

где $\Delta\Phi$ — изменение свободной энергии, отсчитанное от состояния, когда все смещения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ атомов растворителя равны нулю; смещения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ отсчитываются от положения узлов решетки чистого растворителя; $A^{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — тензор постоянных квазиупругой силы решетке растворителя, фигурирующей также в теории колебания решетки; $c_p(\mathbf{R})$ — случайная величина, равная единице, если в позиции внедрения, характеризуемой номером p и координатой \mathbf{R} примитивной ячейки, находится атом внедрения, и нулю в противоположном случае; $\mathbf{F}_p(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — константы, характеризующие силу взаимодействия атома растворителя, находящегося в узле \mathbf{R} , и атома внедрения, находящегося в позиции (p, \mathbf{R}') . Суммирование в (38.1) проводится по всем узлам растворителя.

В тех случаях, когда смещения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ являются плавными функциями координат (если характерная длина, на которой изменяется функция $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, существенно больше, чем параметр кристаллической решетки), выражение (38.1) переходит в свой континуальный предел. Переход в континуальное приближение производится по тому же рецепту, что и соответствующий переход в теории колебаний кристаллической решетки (см., например, [251]). При этом мы приходим к выражению

$$\Delta\Phi = \int \left[\frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \varepsilon_{ij}(\mathbf{R}) \varepsilon_{lm}(\mathbf{R}) - \sum_{p=1}^{\nu} \sigma_{ij}^0(p) \varepsilon_{ij}(\mathbf{R}) \bar{c}_p(\mathbf{R}) \right] d^3R, \quad (38.2)$$

где

$$\lambda_{ijlm} = -\frac{1}{2\nu} \sum_{\mathbf{R}} A^{ij}(\mathbf{R}) R_i R_m$$

— тензор модулей упругости, v — объем элементарной ячейки,

$$\sigma_{ij}^0(p) = \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{R}} [F_p^i(\mathbf{R}) R_j + F_p^j(\mathbf{R}) R_i], \quad (38.2a)$$

$\varepsilon_{ij}(\mathbf{R})$ — тензор деформации, $\bar{c}_p(\mathbf{R})$ — атомная доля примесных атомов в точке \mathbf{R} .

Варьируя выражение (38.2) по деформации $\varepsilon_{ij}(\mathbf{R})$, получим выражение для напряжения:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{R}) = \lambda_{ijlm} \varepsilon_{lm}(\mathbf{R}) - \sum_{p=1}^v \sigma_{ij}^0(p) \bar{c}_p(\mathbf{R}).$$

В условиях свободного расширения кристаллической решетки ($\sigma_{ij} \equiv 0$) при введении в нее примесных атомов, равномерно распределенных по междоузлиям p -й подрешетки ($\bar{c}_p(\mathbf{R}) = \bar{c}_p = \text{const}$), имеем:

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijlm} \bar{\varepsilon}_{lm} - \sigma_{ij}^0(p) \bar{c}_p = 0. \quad (38.3)$$

Решение уравнения (38.3) можно представить в виде

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = s_{ijlm} \sigma_{lm}^0(p) \bar{c}_p = u_{ij}^0(p) \bar{c}_p, \quad (38.4)$$

где $\bar{\varepsilon}_{ij}$ — тензор однородного расширения кристаллической решетки, $u_{ij}^0(p)$ — тензор коэффициентов концентрационного расширения кристаллической решетки при введении в p -ю подрешетку примесных атомов, s_{ijlm} — тензор коэффициентов податливости, связанный с тензором модулей упругости соотношением

$$s_{ijlm} \lambda_{lmnt} = \frac{1}{2} (\delta_{in} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jn}).$$

Из (38.4) следует, что тензор $\sigma_{lm}^0(p)$ связан с тензорами концентрационного расширения решетки равенством

$$\sigma_{lm}^0(p) = \lambda_{lmnt} u_{nt}^0(p). \quad (38.5)$$

Выражение (38.4) обеспечивает линейную зависимость параметров кристаллической решетки от концентрации, которая обычно носит название закона Вегарда.

Сравнение (38.2) и (38.1) показывает, что уравнение (38.1) является микроскопическим аналогом континуального уравнения (38.2). Если бы в уравнении (38.1) были учтены члены, содержащие более высокие степени по $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ и $c_p(\mathbf{R})$, то, переходя к континуальному пределу и паходя из условия $\sigma_{ij} = 0$ свободную деформацию решетки $\bar{\varepsilon}_{lm}$ как функцию средней концентрации \bar{c}_p , мы получили бы отклонения от правила Вегарда. Последнее утверждение показывает, что для систем, удовлетворяющих правилу Вегарда, выражение для изменения свободной энергии в зависимости от деформации должно иметь вид (38.1). Следовательно-

но, справедливость выражения (38.1) может всегда контролироваться по концентрационной зависимости периодов кристаллической решетки.

Введение атомов внедрения в решетку растворителя приводит к двум эффектам: 1) к изменению периодов решетки растворителя (к однородной деформации, пропорциональной концентрации); такая деформированная решетка называется средней решеткой; 2) к неоднородной деформации, локализующейся вблизи атомов внедрения. В соответствии с этим представим полное смещение в виде

$$u_i(\mathbf{R}) = \bar{\varepsilon}_{ij} R_j + \tilde{v}_i(\mathbf{R}), \quad (38.6)$$

а величину $c_p(\mathbf{R})$ — в виде

$$c_p(\mathbf{R}) = \bar{c}_p + \Delta c_p(\mathbf{R}). \quad (38.7)$$

Здесь $\bar{\varepsilon}_{ij}$ — тензор однородной деформации, которая переводит решетку чистого растворителя в «среднюю» решетку, образующуюся при введении второго компонента; $\tilde{v}(\mathbf{R})$ — смещения, отсчитанные от средней решетки. Из (38.7) следует, что

$$\sum_{\mathbf{R}} \Delta c_p(\mathbf{R}) = 0. \quad (38.8)$$

Подставляя (38.6) и (38.7) в (38.1), получим:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = V \left[\frac{1}{2} \lambda_{ijlm} \bar{\varepsilon}_{ij} \bar{\varepsilon}_{lm} - \sum_{p=1}^v \sigma_{ij}^0(p) \bar{\varepsilon}_{ij} \bar{c}_p \right] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} A^{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \tilde{v}_i(\mathbf{R}) \tilde{v}_j(\mathbf{R}') - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', p} (F_p(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \tilde{v}(\mathbf{R})) \Delta c_p(\mathbf{R}'), \end{aligned} \quad (38.9)$$

где $V = Nv$ — объем кристалла, v — объем примитивной ячейки решетки растворителя, N — полное число атомов растворителя. Воспользовавшись (38.4) и (38.5), перепишем (38.9) в виде

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = - \frac{Nv\lambda_{ijlm}}{2} \sum_{p, q=1}^v u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) \bar{c}_p \bar{c}_q + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} A^{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \tilde{v}_i(\mathbf{R}) \tilde{v}_j(\mathbf{R}') - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', p} (F_p(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \tilde{v}(\mathbf{R})) \Delta c_p(\mathbf{R}'). \end{aligned} \quad (38.10)$$

Уравнение равновесия, из которого можно найти смещения $\tilde{v}(\mathbf{R})$, имеет вид

$$\frac{\delta\Delta\Phi}{\delta\tilde{v}_i(\mathbf{R})} = \sum_{\mathbf{R}'} A^{ij}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \tilde{v}_j(\mathbf{R}') - \sum_{\mathbf{R}', p} F_p^i(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \Delta c_p(\mathbf{R}') = 0. \quad (38.11)$$

Умножая (38.11) на $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})$ и суммируя по всем узлам решетки, получим:

$$\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k}) v_j(\mathbf{k}) = \sum_{p=1}^{\nu} \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}) \tilde{c}_p(\mathbf{k}), \quad (38.12)$$

где

$$\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} A^{ij}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad (38.13)$$

$$\tilde{\mathbf{F}}_p(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{F}_p(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad \tilde{c}_p(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \Delta c_p(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}).$$

Вектор \mathbf{k} определен в первой зоне Бриллюэна решетки растворителя. Решение уравнения (38.12) выражается через тензор, обратный $\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})$ (тензор Грина уравнения равновесия):

$$v_i(\mathbf{k}) = G^{ij}(\mathbf{k}) \sum_{p=1}^{\nu} \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}) \tilde{c}_p(\mathbf{k}), \quad \text{где } G^{ij}(\mathbf{k}) \tilde{A}^{jl}(\mathbf{k}) = \delta_{il}. \quad (38.14)$$

Как известно, обратная матрица может быть всегда выражена через собственные значения и собственные векторы исходной эрмитовой матрицы с помощью билинейного разложения. В данном случае билинейное разложение имеет вид

$$G^{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\sigma=1}^3 \frac{e_{\sigma}^i(\mathbf{k}) e_{\sigma}^j(\mathbf{k})}{m\omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})}, \quad (38.15)$$

где

$$\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k}) e_{\sigma}^j(\mathbf{k}) = m\omega_{\sigma}^2(\mathbf{k}) e_{\sigma}^i(\mathbf{k}). \quad (38.16)$$

Здесь $e_{\sigma}(\mathbf{k})$ — единичный σ -й собственный вектор тензора $\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})$, или вектор поляризации; $m\omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})$ — собственное значение тензора $\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})$, которое, как известно из теории колебаний кристаллической решетки Бравэ, имеет смысл массы колеблющихся атомов, умноженной на квадрат частоты; число σ нумерует три акустические ветви колебаний; \mathbf{k} — волновой вектор.

Подставляя (38.15) в (38.14), получим:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \sum_{p=1}^{\nu} \sum_{\sigma=1}^3 \frac{e_{\sigma}(\mathbf{k}) (e_{\sigma}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{F}}_p(\mathbf{k}))}{m\omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})} \tilde{c}_p(\mathbf{k}). \quad (38.17)$$

Выразим свободную энергию (38.10) через фурье-компоненты величин $A^{ij}(\mathbf{R})$, $\mathbf{F}_p(\mathbf{R})$, $\Delta c_p(\mathbf{R})$, $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{R})$:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & -\frac{N\nu}{2} \lambda_{ijlm} \sum_{p,q} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) \bar{c}_p \bar{c}_q + \\ & + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{A}^{ij}(\mathbf{k}) v_i(\mathbf{k}) v_j^*(\mathbf{k}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (\tilde{\mathbf{F}}_p(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k})) \tilde{c}_p^*(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (38.18)$$

Подставляя в (38.18) формулы (38.12) и (38.17), получим:

$$\Delta\Phi = -\frac{Nv}{2} \lambda_{ijlm} \sum_{p,q} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) \bar{c}_p \bar{c}_q - \\ - \frac{1}{2N} \sum_{p,q,\sigma,\mathbf{k}} \frac{(\mathbf{e}_\sigma(\mathbf{k}) \tilde{F}_p(\mathbf{k})) (\mathbf{e}_\sigma(\mathbf{k}) \tilde{F}_q(\mathbf{k}))}{m\omega_\sigma^2(\mathbf{k})} \tilde{c}_p(\mathbf{k}) \tilde{c}_q^*(\mathbf{k}). \quad (38.19)$$

Введем обозначения

$$V_{pq}(\mathbf{k}) = - \sum_{\sigma=1}^3 \frac{(\mathbf{e}_\sigma(\mathbf{k}) \tilde{F}_p(\mathbf{k})) (\mathbf{e}_\sigma(\mathbf{k}) \tilde{F}_q(\mathbf{k}))}{m\omega_\sigma^2(\mathbf{k})} + Q\delta_{pq} = \\ = - \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}) G^{ij}(\mathbf{k}) \tilde{F}_q^j(\mathbf{k}) + Q\delta_{pq}, \quad (38.20)$$

где

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{|\mathbf{e}_\sigma(\mathbf{k}) \tilde{F}_p(\mathbf{k})|^2}{m\omega_\sigma^2(\mathbf{k})} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}) G^{ij}(\mathbf{k}) \tilde{F}_p^j(\mathbf{k}), \quad (38.21)$$

и перепишем (38.19) с учетом (38.20):

$$\Delta\Phi = -\frac{N}{2} \sum_{p,q} [v\lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) - Q\delta_{pq}] \bar{c}_p \bar{c}_q - \\ - \frac{N}{2} Q \sum_p \bar{c}_p + \frac{1}{2N} \sum_{p,q,\mathbf{k}} V_{pq}(\mathbf{k}) \tilde{c}_p(\mathbf{k}) \tilde{c}_q^*(\mathbf{k}) \quad (38.22)$$

(сравните с (25.41)). При получении (38.22) мы воспользовались тождеством

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta \tilde{c}_p(\mathbf{k})|^2 = N \bar{c}_p (1 - \bar{c}_p).$$

Так как при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ $\tilde{c}_p(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ (см. (38.8)), то $V_{pq}(\mathbf{k})$ в виде (38.20) характеризует энергию парных взаимодействий при $\mathbf{k} \neq 0$. Фурье-компонента потенциала взаимодействия при $\mathbf{k} \neq 0$ характеризует ту часть энергии взаимодействия, которая зависит от координат элементарных ячеек, содержащих атомы внедрения. При переходе от выражения (38.19) к (38.22) потенциалы парного взаимодействия

$$\tilde{V}_{pq}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} V_{pq}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$

зависящие от расстояния между примесями внедрения, были выбраны таким образом, чтобы $\tilde{V}_{pp}(\mathbf{R}) = 0$ при $\mathbf{R} = 0$. Последнее позволило исключить эффект «самодействия», которому отвечает энергия, не зависящая от взаимного расположения примеси. Фурье-компонента энергии парного взаимодействия при $\mathbf{k} = 0$, не зависящая от взаимного расположения примеси, определяется

первым слагаемым в (38.22):

$$E_0^{\text{int}} = \frac{N}{2} \sum_{p, q} V_{pq}(0) \bar{c}_p \bar{c}_q, \quad (38.23)$$

где

$$V_{pq}(0) = - [\nu \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) - Q \delta_{pq}]. \quad (38.24)$$

Выражение (38.23) описывает, согласно терминологии Зинера [164], энергию взаимодействия атомов внедрения на далеких расстояниях. Природа этого взаимодействия разбирается в [164, 252]. Как показано в [164, 252], введение точечных дефектов в упруго-изотропный объем конечного размера приводит к появлению «мнимых» поверхностных сил, создающих однородные напряжения. Взаимодействие локальной деформации, связанной с введением точечного дефекта, с этими напряжениями и приводит к взаимодействию точечных дефектов на далеких расстояниях.

Энергия в формуле (38.1), а следовательно, и в (38.22) отсчитывалась от энергии, которой обладает недеформированная решетка растворителя при наличии в ней атомов внедрения. При этом под недеформированной решеткой мы подразумеваем такую решетку, положение атомов растворителя которой совпадает с положениями соответствующих атомов в чистом растворителе. Если мы хотим отсчитывать энергию от состояния, в котором находится чистый растворитель, то к энергии $\Delta\Phi$ необходимо добавить энергию E_0 , соответствующую энергии недеформированной решетки (при наличии в последней атомов внедрения). Энергия E_0 должна быть пропорциональна просто числу атомов внедрения, так как в отсутствие деформаций отсутствует и деформационное взаимодействие между атомами внедрения. Последнее означает, что, не изменяя полной энергии E_0 , можно переставлять атомы внедрения.

Соберем все атомы, отвечающие каждому из ν типов междоузлий внедрения, в ν кластеров, по одному на каждый из типов междоузлий. Под кластером типа p будем понимать односвязную замкнутую область кристалла, все элементарные ячейки которой содержат по одному атому внедрения, находящемуся в позиции p . Если вырезать такой кластер из кристалла, то в свободном состоянии он испытывает однородную деформацию $\bar{e}_{ij} = u_{ij}^0(p)$ (по определению, концентрация в кластере $\bar{c}_p = 1$). Для того чтобы вернуть кластер в недеформированное состояние, необходимо подвергнуть его однородной деформации противоположного знака, т. е. — $u_{ij}^0(p)$, и затратить на это энергию $\frac{1}{2} \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(p) V_{\text{кл}}$, где $V_{\text{кл}}$ — объем кластера, определяемый очевидным равенством $V_{\text{кл}} = N_p \cdot \nu$ (N_p — полное число атомов внедрения в кристалле в позиции типа p). После возвращения кластера в недеформирован-

ное состояние «вставляем» его на прежнее место в кристалл и «привариваем». В результате такой процедуры, проведенной со всеми кластерами, мы получим недеформированную решетку. Энергия E_0 , затраченная на создание такого недеформированного состояния, будет, в соответствии с вышесказанным, определяться равенством

$$E_0 = \frac{v}{2} \lambda_{ijlm} \sum_{p=1}^v u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(p) N_p = \frac{1}{2} N_{\text{вн}} v \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(1) u_{lm}^0(1), \quad (38.25)$$

где $N_{\text{вн}} = \sum_{p=1}^v N_p$ — полное число атомов внедрения. При получении (38.25) мы воспользовались тем, что благодаря кристаллографической эквивалентности междоузлий скаляр $\lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(p)$ не зависит от номера междоузлия p . Прибавляя энергию недеформированного состояния (38.25) к выражению для изменения энергии за счет деформации (38.22), получим полное изменение энергии решетки за счет введения в нее атомов внедрения:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} N_{\text{вн}} [v \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(1) u_{lm}^0(1) - Q] + \frac{N}{2} \sum_{p, q} V_{pq}(0) \bar{c}_p \bar{c}_q + \frac{1}{2N} \sum_{p, q, k} V_{pq}(\mathbf{k}) \tilde{c}_p(\mathbf{k}) \tilde{c}_q^*(\mathbf{k}). \quad (38.26)$$

Первое слагаемое в (38.26) представляет собой сумму энергий, необходимых для внедрения в междоузлие каждого из атомов примеси. Второе слагаемое, в котором $V_{pq}(0)$ дается формулой (38.24), характеризует энергию взаимодействия на далеких расстояниях, и, наконец, существование третьего слагаемого связано с энергией взаимодействия, зависящей от координат примитивных ячеек, в которых находятся атомы внедрения.

Из (38.26) следует, что энергия, необходимая для внедрения в междоузлия одного атома примеси, определяется выражением

$$R_{\text{вн}} = \frac{1}{2} [v \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(1) u_{lm}^0(1) - Q]. \quad (38.27)$$

Вычисление энергии кристалла с точечными дефектами в общей формулировке было впервые произведено в работе [246], а затем в работах [247 — 249]. Более ранние работы Зинера [164] и Эшелби [252] исходили из довольно грубой модели, не учитывающей дискретного строения и упругой анизотропии кристаллической решетки. Результаты [252] можно получить как частный случай, посредством предельного перехода в Q . Для этого необходимо положить $u_{ij}^0 = u_0 \delta_{ij}$, где u_0 — линейный коэффициент концентрационного расширения решетки. Пренебрежение дискретным строением решетки дает $\tilde{\mathbf{F}} = -i\mathbf{k}K u_0 v$, где K — модуль всестороннего сжатия, и $m\omega_0^2(\mathbf{k}) = \rho c_0^2 k^2$, где ρ —

плотность чистого растворителя, c_σ — скорость звука в ветви σ . Наконец, пренебрежение упругой анизотропией решетки дает $\mathbf{e}_1(\mathbf{k}) \parallel \mathbf{k}$, $\mathbf{e}_2(\mathbf{k}) \perp \mathbf{k}$, $\mathbf{e}_3(\mathbf{k}) \perp \mathbf{k}$ и то, что c_σ не зависит от направления \mathbf{k} . Кроме того, считаем, что имеется только один тип положения дефекта ($\nu = 1$). Используя эти упрощения в формуле (38.21), получим:

$$Q = K^2 u_0^2 / \rho c_1^2. \quad (38.28)$$

Воспользовавшись известной из теории упругости формулой для скорости продольной волны $\rho c_1^2 = 2\mu(1 - \sigma_1)/(1 - 2\sigma_1)$ (где μ — модуль сдвига, σ_1 — коэффициент Пуассона), а также формулами (38.23) и (38.27), получим:

$$E_0^{\text{int}} = -\frac{2}{9} \frac{1 + \sigma_1}{1 - \sigma_1} \mu u_0^2 c^2, \quad R_{\text{вн}} = \frac{2}{9} \frac{1 + \sigma_1}{1 - \sigma_1} \mu \nu u_0^2. \quad (38.29)$$

Результат (38.29) совпадает с соответствующим результатом [252]. Следовательно, формулы (38.27) и (38.23) имеют правильный предельный переход.

Таким образом, мы имеем полное выражение (38.26) для энергии, связанной с упругой деформацией матрицы, при введении в нее точечных дефектов. Эта энергия выражается через константы материала: параметры решетки растворителя, концентрационные зависимости периодов решетки, частоты колебания и модули упругости решетки чистого растворителя. Все эти данные можно получить из независимых экспериментов. Векторы $\tilde{\mathbf{F}}_p(\mathbf{k})$ в приближении ближайших или ближайших и следующих за ними соседей могут быть выражены через модули упругости и концентрационные коэффициенты $u_{ij}^0(p)$. Для этого необходимо использовать определение (38.5) и связь тензора $\sigma_{ij}^0(p)$ с силами $\mathbf{F}_p(\mathbf{R})$:

$$\sigma_{ij}^0(p) = \lambda_{ijlm} u_{lm}^0(p) = \frac{1}{2\nu} \sum_{\mathbf{R}} [F_p^i(\mathbf{R}) R_j + F_p^j(\mathbf{R}) R_i] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}.$$

Такой расчет был, в частности, выполнен М. А. Кривоглазом и Е. А. Тихоновой [250] для случая внедрения атомов примеси в октаэдрические междоузлия. Этот расчет дает:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_3^x &= ia^2 \sigma_{11}^0 \exp \frac{i\mathbf{k}\mathbf{a}_3}{2} \sin \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2} \cos \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_2}{2}, \\ \tilde{F}_3^y &= ia^2 \sigma_{11}^0 \exp \frac{i\mathbf{k}\mathbf{a}_3}{2} \sin \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_2}{2} \cos \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2}, \\ \tilde{F}_3^z &= ia^2 \sigma_{33}^0 \exp \frac{i\mathbf{k}\mathbf{a}_3}{2} \sin \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_3}{2}, \end{aligned} \quad (38.30)$$

где \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — три ребра куба ОЦК элементарной ячейки, параллельных осям [100], [010] и [001] соответственно; $\mathbf{a}_3/2$ — век-

тор с началом в узле, занимаемом атомом растворителя, характеризующий положение атома внедрения с $p = 3$;

$$\sigma_{33}^0 = 2c_{12}u_{11}^0(3) + c_{11}u_{33}^0(3), \quad \sigma_{11}^0 = (c_{11} + c_{12})u_{11}^0(3) + c_{12}u_{33}^0(3), \quad (38.34)$$

c_{11} , c_{12} — упругие постоянные,

$$u_{ij}^0(3) = \begin{pmatrix} u_{11}^0(3) & 0 & 0 \\ 0 & u_{11}^0(3) & 0 \\ 0 & 0 & u_{33}^0(3) \end{pmatrix}. \quad (38.32)$$

Векторы $\tilde{F}_p(\mathbf{k})$, отвечающие позициям $p = 2, 1$, получаются из (38.30) циклической перестановкой всех индексов. Расчет функции $\tilde{F}_p(\mathbf{k})$ для случая внедрения атомов примеси в тетраэдрические междоузлия ОЦК решетки дает:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_3^x(\mathbf{k}) &= ia^2\sigma_{11}^0 \sin \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2} \exp\left(i \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2}\right), \\ \tilde{F}_3^y(\mathbf{k}) &= ia^2\sigma_{11}^0 \sin \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_2}{2} \exp\left(ik \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3}{2}\right), \\ \tilde{F}_3^z(\mathbf{k}) &= a^2\sigma_{33}^0 \left[\cos \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_2}{2} \exp\left(ik \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3}{2}\right) - \cos \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2} \exp\left(i \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2}\right) \right], \end{aligned} \quad (38.33)$$

если междоузлие внедрения имеет координаты $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right)$ в базисе ортогональных векторов ОЦК решетки.

Аналогичный расчет для компонент вектора $\tilde{F}(\mathbf{k})$ дает для случая примеси в ОЦК растворе замещения:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{ОЦК}}^x(\mathbf{k}) &= ia^2 \cdot 3Ku_0 \sin \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_1 \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_2 \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_3, \\ \tilde{F}_{\text{ОЦК}}^y(\mathbf{k}) &= ia^2 \cdot 3Ku_0 \sin \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_2 \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_1 \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_3, \\ \tilde{F}_{\text{ОЦК}}^z(\mathbf{k}) &= ia^2 \cdot 3Ku_0 \sin \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_3 \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_1 \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_2; \end{aligned} \quad (38.34)$$

для случая примеси в ГЦК растворе замещения:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{ГЦК}}^x(\mathbf{k}) &= ia^2 \frac{3Ku_0}{4} \sin \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_1 \left(\cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_2 + \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_3 \right), \\ \tilde{F}_{\text{ГЦК}}^y(\mathbf{k}) &= ia^2 \frac{3Ku_0}{4} \sin \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_2 \left(\cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_1 + \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_3 \right), \\ \tilde{F}_{\text{ГЦК}}^z(\mathbf{k}) &= ia^2 \frac{3Ku_0}{4} \sin \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_3 \left(\cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_1 + \cos \frac{1}{2} \mathbf{k}\mathbf{a}_2 \right). \end{aligned} \quad (38.35)$$

Расчет фурье-компонент потенциалов деформационного взаимодействия для ОЦК и ГЦК растворов замещения сводится к подстановке выражений (38.34) и (38.35) в выражение (38.20) (в последнем следует опустить индексы p и q).

Полученные выше выражения (38.20), (38.24) и (38.21) непосредственно решают поставленную нами задачу определения фурье-компонент парных потенциалов деформационного взаимодействия. Именно эти фурье-компоненты, взятые в точках обратного пространства, отвечающих положениям структурных и сверхструктурных векторов обратной решетки, представляют собой энергетические константы, определяющие термодинамику твердо-го раствора.

§ 39. Расчет потенциалов деформационного взаимодействия атомов замещения и внедрения

Полученные выше результаты позволяют производить конкретные расчеты потенциалов деформационного взаимодействия атомов замещения и внедрения. Для этого необходимо знать постоянные квазиупругой силы $A^{ij}(\mathbf{R})$ (постоянные Борна — Кармана) решетки растворителя и коэффициенты концентрационного расширения кристаллической решетки растворителя $u_{ij}^0(p)$. Первые позволяют найти величины $G^{ij}(\mathbf{k})$, вторые — величины $F^i(\mathbf{k})$. Постоянные квазиупругих сил многих металлов определены методом неупругого рассеяния холодных нейтронов на колебаниях кристаллической решетки, а коэффициенты концентрационного расширения известны из измерений концентрационной зависимости параметра решетки сплавов.

При численных расчетах часто бывает удобно пользоваться не выражением (38.20) для фурье-компонент потенциалов деформационного взаимодействия, а выражением

$$V_{pq}(\mathbf{k}) = -\tilde{F}_p(\mathbf{k}) v_0(q, \mathbf{k}) + Q\delta_{pq}, \quad (39.1)$$

где вектор $v_0(q, \mathbf{k})$ есть решение системы уравнений

$$\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k}) v_0^j(q, \mathbf{k}) = \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}). \quad (39.2)$$

Выражение (39.1) эквивалентно выражению (38.20). В этом легко убедиться, подставив в (39.1) решение системы (39.2):

$$v_0^i(q, \mathbf{k}) = G^{ij}(\mathbf{k}) \tilde{F}_q^j(\mathbf{k}). \quad (39.3)$$

Компоненты тензора $\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})$ можно довольно просто выразить через постоянные Борна — Кармана $A^{ij}(\mathbf{R})$. Так, например, для ОЦК решетки компоненты тензора $\tilde{A}^{ij}(\mathbf{k})$, вычисленные в приближении взаимодействия в восьми координационных сферах, равны:

$$\begin{aligned} \tilde{A}^{xx}(k_x, k_y, k_z) = & 8\alpha_1 [1 - \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l] + \\ & + [4\alpha_2 \sin^2 \pi h + 4\beta_2 (\sin^2 \pi k + \sin^2 \pi l)] + \\ & + [4\beta_3 (2 - \cos 2\pi h \cos 2\pi k - \cos 2\pi h \cos 2\pi l)] + \\ & + 4\alpha_3 (1 - \cos 2\pi k \cos 2\pi l) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + [8\alpha_4 (1 - \cos 3\pi h \cos \pi k \cos \pi l) + \\
& \quad + 8\beta_4 (2 - \cos 3\pi k \cos \pi h \cos \pi l - \cos 3\pi l \cos \pi h \cos \pi k)] + \\
& \quad + 8\alpha_5 (1 - \cos 2\pi h \cos 2\pi k \cos 2\pi l) + [4\alpha_6 \sin^2 2\pi h + \\
& + 4\beta_6 (\sin^2 2\pi k + \sin^2 2\pi l)] + [8\alpha_7 (1 - \cos \pi h \cos 3\pi k \cos 3\pi l) + \\
& \quad + 8\beta_7 (2 - \cos \pi k \cos 3\pi h \cos 3\pi l - \cos \pi l \cos 3\pi h \cos 3\pi k)] + \\
& \quad + [4\alpha_8 (2 - \cos 4\pi h \cos 2\pi k - \cos 4\pi h \cos 2\pi l) + \\
& \quad + 4\beta_8 (2 - \cos 2\pi h \cos 4\pi k - \cos 2\pi h \cos 4\pi l) + \\
& \quad + 4\gamma_8 (2 - \cos 4\pi k \cos 2\pi l - \cos 2\pi k \cos 4\pi l)]; \quad (39.4a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A^{xy}(k_x, k_y, k_z) = & 8\beta_1 \sin \pi h \sin \pi k \cos \pi l + 4\gamma_3 \sin 2\pi h \sin 2\pi k + \\
& + [8\delta_4 (\sin 3\pi h \sin \pi k + \sin 3\pi k \sin \pi h) \cos \pi l + \\
& + 8\gamma_4 \sin \pi h \sin \pi k \cos 3\pi l] + 8\beta_5 \sin 2\pi h \sin 2\pi k \cos 2\pi l + \\
& + [8\delta_7 (\sin \pi h \sin 3\pi k + \sin \pi k \sin 3\pi h) \cos 3\pi l + \\
& + 8\gamma_7 \sin 3\pi h \sin 3\pi k \cos \pi l] + 4\delta_8 (\sin 4\pi h \sin 2\pi k + \\
& \quad + \sin 2\pi h \sin 4\pi k), \quad (39.4b)
\end{aligned}$$

где

$$h = \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_1}{2} = \frac{k_x a}{2}, \quad k = \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_2}{2} = \frac{k_y a}{2}, \quad l = \frac{\mathbf{k}\mathbf{a}_3}{2} = \frac{k_z a}{2}.$$

Остальные компоненты тензора $A^{ij}(\mathbf{k})$ могут быть получены из (39.4) в результате циклической перестановки.

Численный расчет потенциалов деформационного взаимодействия удобно производить следующим образом:

1) решить уравнение (39.2) для каждого вектора \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна решетки растворителя, используя в качестве коэффициентов уравнения величины (38.30), (38.33) — (38.35) и (39.4);

2) вычислить значение Q , пользуясь для этой цели формулой (38.21):

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{F}}_p(\mathbf{k}) v_0(p, \mathbf{k}), \quad (39.5)$$

где суммирование производится по N точкам квазиконтинуума в первой зоне Бриллюэна, разрешенным циклическими краевыми условиями;

3) вычислить величины $V_{pq}(\mathbf{k})$ по формуле (39.1);

4) перейти к фурье-оригиналу $\tilde{V}_{pq}(\mathbf{R})$, представляющему собой потенциал деформационного взаимодействия примесных атомов, из которых один находится в позиции $(p, 0)$, другой — в позиции (q, \mathbf{R}) . Переход к фурье-оригиналу производится по формуле

$$\tilde{V}_{pq}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [-\tilde{\mathbf{F}}_p(\mathbf{k}) v_0(q, \mathbf{k}) + Q\delta_{pq}] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (39.6)$$

Таблица II

Потенциалы деформационного взаимодействия примесных атомов в растворе замещения на базе α -железа

$V(x, y, z)$ — потенциал взаимодействия двух примесных атомов, замещающих атомы железа. Один из них находится в узле $(0, 0, 0)$, другой — в узле (x, y, z) ОЦК решетки; величина $u_0 = \frac{da}{a dc}$ — линейный коэффициент концентрационного расширения, обусловленный введением примесных атомов данного сорта.

(x, y, z)	$V(x, y, z)$, в эв	(x, y, z)	$V(x, y, z)$, в эв
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$-2,20 u_0^2$	$(1, 1, 1)$	$2,36 u_0^2$
$(0, 0, 1)$	$-5,27 u_0^2$	$(0, 0, 2)$	$-0,42 u_0^2$
$(0, 1, 1)$	$11,80 u_0^2$	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$4,10 u_0^2$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$-1,07 u_0^2$	$(0, 1, 2)$	$-0,21 u_0^2$
$Q = 26,3 u_0^2$			

В табл. II приведены результаты расчета потенциалов деформационного взаимодействия примесных атомов замещения в ОЦК решетке α Fe, в табл. III — результаты расчета потенциалов взаимодействия атомов углерода, находящихся в октаэдрических междоузлиях α Fe. Расчет проводился на ЭВМ Минск-32. Значения постоянных квазиупругих сил α Fe, определенных методом неупругого рассеяния нейтронов, были взяты из работы [253]. Для постоянных упругости α Fe были выбраны значения [254]

$$c_{11} = 2,335 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3, \quad c_{12} = 1,355 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3, \quad (39.7)$$

$$c_{44} = 1,48 \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3,$$

для концентрационных коэффициентов линейного расширения [225] и параметра решетки α Fe — значения

$$u_{11}^0 = -0,10, \quad u_{33}^0 = 0,86, \quad a = 2,86 \text{ \AA}. \quad (39.8)$$

Следует отметить, что потенциалы деформационного взаимодействия, приведенные в табл. III, сильно отличаются от потенциалов, определенных в [256]. Это расхождение в первую очередь связано с тем обстоятельством, что в [256] были использованы неправильные значения сил $F_p(\mathbf{R})$. Для того чтобы пояснить это утверждение, заметим, что тензор линейных коэффициентов концентрационного расширения решетки $u_{ij}^0(p)$ однозначно связан

Таблица III

Потенциалы деформационного взаимодействия атомов углерода в ОЦК решетке α -железа

$V(x, y, z)$ — потенциал взаимодействия двух атомов углерода. Один из них находится в точке $(0, 0, \frac{1}{2})$ ОЦК решетки, другой — в точке $(x, y, z + \frac{1}{2})$; x, y, z — координаты отрезка, соединяющего оба взаимодействующих атома углерода.

(x, y, z)	$V(x, y, z)$, в эв	(x, y, z)	$V(x, y, z)$, в эв
$(0, \frac{1}{2}, 0)$	-1,20	$(1, 1, 1)$	0,022
$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	-0,24	$(1, \frac{3}{2}, 0)$	-0,029
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	0,314	$(\frac{3}{2}, 1, \frac{1}{2})$	0,016
$(0, 0, 1)$	1,35	$(2, 0, 0)$	-0,0312
$(1, 0, 0)$	-0,191	$(0, 0, 2)$	0,13
$(1, \frac{1}{2}, 0)$	0,071	$(2, \frac{1}{2}, 0)$	-0,030
$(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$	-0,048	$(1, \frac{3}{2}, 1)$	0,000
$(1, 1, 0)$	-0,020	$(\frac{1}{2}, 2, \frac{1}{2})$	-0,001
$(1, 0, 1)$	-0,028	$(\frac{3}{2}, 0, \frac{3}{2})$	0,016
$(1, \frac{1}{2}, 1)$	0,010	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	-0,015
$(0, \frac{3}{2}, 0)$	-0,043	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	-0,012
$(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{2})$	-0,052	$(2, 1, 0)$	-0,024
$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	-0,059	$(0, 1, 2)$	0,036
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	0,015	$(2, 0, 1)$	-0,018
$Q = 4,07$ эв.			

со значениями констант $F_p(\mathbf{R})$ соотношением

$$\phi_{ij}^0(p) = \lambda_{ijlm} u_{lm}^0(p) = \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{R}} [F_p^i(\mathbf{R}) R_j + F_p^j(\mathbf{R}) R_i] \quad (39.9)$$

(см. формулу (38.2а)). Поэтому критерием правильности выбора силовых констант $F_p(\mathbf{R})$ является соответствие экспериментально наблюдаемых и вычисленных по формуле (39.9) значений $u_{ij}^0(p)$. В случае работы [256] эти величины отличаются примерно в полтора раза.

§ 40. Влияние статических смещений на дифракционные эффекты в сверхструктурах внедрения

В § 2 было показано, что полная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов твердым раствором имеет вид

$$Y(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (40.1)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — рассеивающая способность узла решетки \mathbf{r} ; \mathbf{q} — дифракционный вектор. В случае растворов внедрения суммирование в (40.1) производится по всем положениям узлов и междоузлий. Рассмотрим растворы внедрения, в которых решетка, занимаемая атомами растворителя, есть простая решетка Бравэ. Положение ее узлов определяется вектором \mathbf{R} , положение междоузлий — вектором

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p \quad (p = 1, 2, \dots, \nu),$$

где ν — число подрешеток внедрения, \mathbf{h}_p — вектор, определяющий координату ближайшей к атому растворителя позиции внедрения p . Выражение (40.1) можно переписать в другой форме, выделяя из суммы по \mathbf{r} слагаемые, относящиеся к узлам решетки растворителя $\{\mathbf{R}\}$ и к междоузлиям внедрения $\{\mathbf{R} + \mathbf{h}_p\}$:

$$Y(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} + \sum_{\mathbf{R}} \sum_{p=1}^{\nu} \varphi(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p)}. \quad (40.2)$$

Из теории статических искажений, изложенной в § 38, следует, что внедрение примесных атомов приводит к смещениям атомов растворителя из узлов «средней решетки». Что же касается атомов внедрения, то они остаются в своих междоузлиях. В этой ситуации рассеивающая способность узлов решетки, занимаемых атомами растворителя A , равна

$$\varphi(\mathbf{R}) = f_A \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{R})] \quad (40.3)$$

(см. выражение (2.23)), где f_A — атомный фактор рассеяния растворителя, $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ — смещение атома растворителя из узла «средней решетки» \mathbf{R} . Рассеивающая способность междоузлий внедрения определяется формулой (2.24), которую для случая двухкомпонентного раствора внедрения можно представить в форме

$$\varphi(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p) = f_X c(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p), \quad (40.4)$$

где $c(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p)$ — величина, равная единице, если в междоузлии (p, \mathbf{R}) находится атом внедрения, и нулю в противоположном случае; f_X — атомный фактор рассеяния примеси внедрения.

Подставляя (40.3) и (40.4) в (40.2), получим:

$$Y(\mathbf{q}) = f_A \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{R})} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} + f_X \sum_{\mathbf{R}, p} c(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{h}_p} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}. \quad (40.5)$$

В случае малых смещений $u(\mathbf{R})/a \ll 1$ экспоненту в первом слагаемом (40.5) можно разложить в ряд Тейлора и амплитуду (40.5) можно представить в виде

$$Y(\mathbf{q}) = f_A \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} - if_A q v(\mathbf{q}) + f_X \sum_{\mathbf{R}, p} c(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{h}_p} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \quad (40.6)$$

где
$$v(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} u(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}.$$

В § 2 было показано, что амплитуды лауэвских отражений (структурных и сверхструктурных) могут быть получены в результате процедуры усреднения полной амплитуды рассеяния. Проводя усреднение в выражении (40.6), получим:

$$Y_{\text{л}}(\mathbf{q}) = f_A \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} - if_A q \langle v(\mathbf{q}) \rangle + f_X \sum_{\mathbf{R}, p} n(p, \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{h}_p} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \quad (40.7)$$

где $n(p, \mathbf{R}) = \langle c(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p) \rangle$ есть вероятность обнаружить атом внедрения в междоузлии (p, \mathbf{R}) , символ $\langle \dots \rangle$ означает процедуру усреднения.

Фурье-компонента $v(\mathbf{q})$ вектора статического смещения была вычислена в (38.14):

$$v(\mathbf{q}) = G^{lm}(\mathbf{q}) \sum_{p=1}^{\nu} \bar{F}_p^m(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{R}} \langle c(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p) - c(p) \rangle e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \quad (40.8)$$

где $c(p)$ — концентрация атомов внедрения в p -й подрешетке. Подставляя (40.8) в (40.6), получим:

$$Y_{\text{л}}(\mathbf{q}) = \left[f_A + f_X \sum_{p=1}^{\nu} c(p) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{h}_p} \right] \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} + \\ + \sum_{p=1}^{\nu} [f_X e^{-i\mathbf{q}\mathbf{h}_p} - if_A q_l G^{lm}(\mathbf{q}) \bar{F}_p^m(\mathbf{q})] \sum_{\mathbf{R}} [n(p, \mathbf{R}) - c(p)] e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}. \quad (40.9)$$

Первое слагаемое в (40.9) дает амплитуды структурных отражений. Оно отлично от нуля только в структурных узлах обратной решетки при $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$. Из (40.9) следует, что структурный фактор структурного отражения равен ¹⁾

$$F_c(\mathbf{q}) = f_A + f_X \sum_{p=1}^{\nu} c(p) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{h}_p}. \quad (40.10)$$

Для того чтобы выяснить смысл второго слагаемого в (40.9), представим вероятность распределения атомов внедрения в виде

¹⁾ При более точном учете статических смещений необходимо умножить атомный фактор f_A на величину $\langle \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{R})] \rangle$.

суперпозиции статических концентрационных волн (40.45):

$$n(p, \mathbf{R}) = c(p) + \sum_s \eta_s(p) \frac{1}{2} \sum_{j_s} [\gamma(j_s) e^{-ik_{j_s} \mathbf{R}} + \gamma^*(j_s) e^{ik_{j_s} \mathbf{R}}]. \quad (40.11)$$

Подставляя (40.11) во второе слагаемое в (40.9), получим:

$$Y_{\pi}^{cc}(\mathbf{q}) = \sum_{p=1}^{\nu} \sum_{s, j_s} \eta_s(p) \gamma(j_s) [f_X e^{-iq\mathbf{h}_p} - if_{Aq_l} G^{lm}(\mathbf{q}) \bar{F}_p^m(\mathbf{q})] \times \\ \times \sum_{\mathbf{R}} \exp[-i(\mathbf{q} + \mathbf{k}_{j_s}) \mathbf{R}]. \quad (40.12)$$

Суммирование по \mathbf{R} в (40.12) приводит к тому, что амплитуда $Y_{\pi}^{cc}(\mathbf{q})$ отлична от нуля только в положениях сверхструктурных узлов обратной решетки $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H} - \mathbf{k}_{j_s}$ и, следовательно, описывает полную амплитуду сверхструктурных отражений. Так как величины $G^{lm}(\mathbf{q})$ и $\bar{F}_p(\mathbf{q})$, по определению, являются периодическими функциями,

$$G^{lm}(\mathbf{q}) = G^{lm}(\mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H}), \quad \bar{F}_p(\mathbf{q}) = \bar{F}_p(\mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H}), \quad (40.13)$$

то выражение (40.12) можно переписать в форме

$$Y_{\pi}^{cc}(\mathbf{q}) = \sum_{p=1}^{\nu} \sum_{s, j_s} \eta_s(p) \gamma(j_s) [f_X e^{-iq\mathbf{h}_p} + \\ + if_{Aq_l} G^{lm}(\mathbf{k}_{j_s}) \bar{F}_p^m(\mathbf{k}_{j_s})] \sum_{\mathbf{R}} \exp[-i(\mathbf{q} + \mathbf{k}_{j_s}) \mathbf{R}]. \quad (40.14)$$

Из выражения (40.13) следует, что структурный фактор сверхструктурного отражения $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H} - \mathbf{k}_{j_s}$ равен

$$F_{cc}(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{H}-\mathbf{k}_{j_s}} = \gamma_s(j_s) \sum_{p=1}^{\nu} [f_X e^{-iq\mathbf{h}_p} + if_{Aq_l} G^{lm}(\mathbf{k}_{j_s}) \bar{F}_p^m(\mathbf{k}_{j_s})] \eta_s(p). \quad (40.15)$$

В качестве примера рассмотрим рассеяние электронов на сверхструктуре Ta_{16}O [6]. В этом случае величина структурного фактора в основном определяется рассеянием электронов на статических волнах смещений атомов Ta. Поэтому мы можем опустить первое слагаемое в (40.15). В результате получим:

$$F_{cc}(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{H}-\mathbf{k}} = \gamma(\mathbf{k}) if_{Aq_l} G^{lm}(\mathbf{k}) \sum_{p=1}^{\nu} \bar{F}_p^m(\mathbf{k}) \eta_s(p). \quad (40.16)$$

Если атомы кислорода находятся в третьей подрешетке октаэдрических междоузлий и образуют полностью упорядоченное распределение, то $\eta_s(1) = \eta_s(2) = 0$ и $\eta_s(3)\gamma(i_s) = 1/16$ для всех значений s и j_s (см. § 11). Используя последнее обстоятельство в

(40.16), получим:

$$F_{cc}(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{H}-\mathbf{k}} = \frac{1}{16} i f_A q_l G^{lm}(\mathbf{k}) \tilde{F}_3^m(\mathbf{k}). \quad (40.17)$$

В приближении малых значений \mathbf{k} (это приближение справедливо для сверхструктурных отражений, близких к структурным узлам обратной решетки Ta_{16}O) в выражении (40.17) можно использовать предельный переход (41.1). При этом получим:

$$F_{cc}(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{H}-\mathbf{k}} \approx \frac{2\pi f_A}{16k} H_l \Omega_{lm}(\mathbf{n}) \sigma_{ml}^0(\mathbf{z}) n_l, \quad (40.18)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$.

Из (40.18) следует, что интенсивность сверхструктурных отражений будет пропорциональна величине

$$|F_{cc}(\mathbf{q})|^2 \sim \frac{f_A^2}{k^2} |H_l \Omega_{lm}(\mathbf{n}) \sigma_{ml}^0(\mathbf{z}) n_l|^2. \quad (40.19)$$

На рис. 72, а изображены контуры

$$k^2 = k^2(\mathbf{n}) \sim |H_l \Omega_{lm}(\mathbf{n}) \sigma_{ml}^0(\mathbf{z}) n_l|^2, \quad (40.20)$$

построенные для сечения (100)* обратной решетки системы

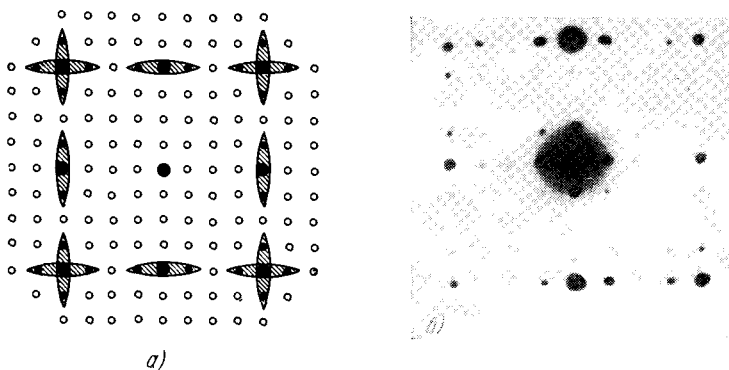


Рис. 72. а) Расположение узлов обратной решетки в плоскости (100)* сверхструктуры Ta_{16}O . Вокруг каждого структурного узла изображен контур постоянной интенсивности, рассчитанный по формуле (40.20). Сверхструктурные узлы, попадающие внутрь этого контура, обладают повышенной интенсивностью (они изображены черными кружками). Остальные сверхструктурные узлы Ta_{16}O , обладающие меньшей интенсивностью, изображены светлыми кружками. б) Дифракционная картина в плоскости (100)* обратной решетки Ta_{16}O .

Та — О в предположении, что ось тетрагональности лежит в этом сечении [6]. Расчеты проводились в предположении, что $u_{11}^0(\mathbf{z}) = -0,034$, $u_{33}^0(\mathbf{z}) = 0,24$ и $c_{11} = c_{12} = 2c_{44} = 0$ (изотропный случай). Из выражения (40.19) следует, что все сверхструк-

турные отражения, изображенные на рис. 72, а черными кружками и попадающие внутрь контуров (40.20), обладают более высокой интенсивностью и должны быть более яркими на картинах микродифракции. Сравнение рис. 72, а с соответствующей дифракционной картиной на рис. 72, б показывает, что приведенное выше объяснение интенсивностей сверхструктурных отражений хорошо соответствует наблюдаемым дифракционным эффектам.

В качестве второго примера рассмотрим влияние упругих смещений на интенсивность сверхструктурных отражений от полностью упорядоченной фазы типа Ta_2D (см. § 18). Атомы внедрения в этой сверхструктуре занимают третью подрешетку тетраэдрических междоузлий ОЦК решетки $\left(\mathbf{h}_3 = \frac{\mathbf{a}_1}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{4}\right)$. Их распределение описывается функцией

$$n(\mathbf{z}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}}, \quad (40.21)$$

где $\mathbf{k}_1 = \pi (\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_3^*)$. Используя (40.21) в (40.15), получим:

$$F_{cc}^{A_2X}(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{n}-\mathbf{k}_1} = \frac{1}{2} \left\{ f_X \exp \left[-i\mathbf{q} \left(\frac{\mathbf{a}_1}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{4} \right) \right] + \right. \\ \left. + i f_{A_2} q_l G^{lm}(\mathbf{k}_1) \tilde{F}_3^m(\mathbf{k}_1) \right\}. \quad (40.22)$$

Из (38.33) следует, что компоненты вектора $\tilde{F}_3(\mathbf{k}_1)$ имеют вид

$$\tilde{F}_3(\mathbf{k}_1) = a^2 (-\sigma_{11}^0, -\sigma_{11}^0, 0) = -a^2 \sigma_{11}^0 (1, 1, 0). \quad (40.23)$$

Используя для $G^{lm}(\mathbf{k}_1)$ билинейное разложение (38.15)

$$G^{lm}(\mathbf{k}_1) = \sum_{\sigma=1}^3 \frac{e_{\sigma}^l(\mathbf{k}_1) e_{\sigma}^m(\mathbf{k}_1)}{m\omega_{\sigma}^2(\mathbf{k}_1)}, \quad (40.24)$$

в котором

$$\mathbf{e}_1(\mathbf{k}_1) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad \mathbf{e}_2(\mathbf{k}_1) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right), \quad \mathbf{e}_3(\mathbf{k}_1) = (0, 0, 1),$$

и значения компонент вектора $\tilde{F}_3(\mathbf{k}_1)$ (40.23), получим:

$$q_l G^{lm}(\mathbf{k}_1) \tilde{F}_3^m(\mathbf{k}_1) = -\frac{a^2 \sigma_{11}^0}{m\omega_1^2(\mathbf{k}_1)} (q_x + q_y), \quad (40.25)$$

где $q\mathbf{a}_1 = q_x a$, $q\mathbf{a}_2 = q_y a$, $q\mathbf{a}_3 = q_z a$. Подставляя (40.25) в (40.22), перепишем последнюю в форме

$$F_{cc}^{A_2X}(\mathbf{q})_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{n}-\mathbf{k}_1} = \left\{ f_X \exp \left[-i\mathbf{a} \left(\frac{q_x}{2} + \frac{q_z}{4} \right) \right] - \frac{i f_{A_2} a^2 \sigma_{11}^0}{m\omega_1^2(\mathbf{k}_1)} (q_x + q_y) \right\}. \quad (40.26)$$

Из (40.26) следует, что интенсивность сверхструктурных отра-

жений будет пропорциональна величине

$$|F_{\sigma\sigma}^{A,X}(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}=2\pi\mathbf{n}-\mathbf{k}_1}^2 = \left[f_X \cos \frac{1}{2} a \left(q_x + \frac{1}{2} q_z \right) \right]^2 + \\ + \left[f_X \sin \frac{1}{2} a \left(q_x + \frac{1}{2} q_y \right) + \Lambda_1 \right]^2, \quad (40.27)$$

где

$$\Lambda_1 = \frac{f_A a^2 \sigma_{11}^0}{m} \frac{(q_x + q_y)}{\omega_1^2(\mathbf{k}_1)}.$$

Формула (40.26) показывает, что интенсивность сверхструктурных отражений выражается через частоту продольных колебаний решетки чистого растворителя $\omega_1(\mathbf{k}_1)$, отвечающую фононам с волновым вектором \mathbf{k}_1 .

§ 41. Упругая энергия двухкомпонентного твердого раствора (континуальное приближение)

В § 38 было получено общее выражение (38.22) для упругой энергии твердых растворов замещения и внедрения. В нем учтено дискретное строение кристаллической решетки, упругая анизотропия среды и произвольный характер деформации, создаваемой каждым примесным атомом. Выражение (38.26) правильно описывает упругую энергию системы при любых распределениях примесных атомов, в том числе и при распределениях, характерные масштабы неоднородности r_0 в которых существенно больше, чем параметр кристаллической решетки a . В последнем случае дискретное строение кристаллической решетки несущественно сказывается на величине упругой энергии, и она может быть выражена через макроскопические константы континуального приближения λ_{ijlm} и $u_{ij}^0(p)$ (поправки будут иметь порядок a/r_0).

Для того чтобы в выражении (38.26) совершить предельный переход к континуальному приближению, необходимо пренебречь пространственной дисперсией частот колебаний решетки $\omega_\sigma(\mathbf{k})$ в выражении для фурье-компоненты тензорной функции Грина (38.15) и пространственной дисперсией фурье-компонент сил межатомного взаимодействия $\tilde{F}_p(\mathbf{k})$, т. е. перейти к пределу малых \mathbf{k} ($k a \ll 1$):

$$\omega_\sigma(\mathbf{k}) \rightarrow c_\sigma \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) k, \quad \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}) \rightarrow -i v \sigma_{ij}^0(p) k_j, \quad (41.1)$$

где $c_\sigma(k/k)$ — скорость звука в ветви σ в направлении вектора \mathbf{k} .

Используя (41.1) в (38.26), получим, что деформационное взаимодействие атомов в континуальном приближении равно

$$E^{\text{int}} = \frac{N}{2} \sum_{p=1}^v \sum_{q=1}^v [-v \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) + Q \delta_{pq}] \bar{c}_p \bar{c}_q + \\ + \frac{1}{2N} \sum_{p=1}^v \sum_{q=1}^v \sum_{\mathbf{k}}' [-v n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{ji}(\mathbf{n}) \tau_{lm}^0(q) n_m + Q \delta_{p,l}] \tilde{c}_p(\mathbf{k}) \tilde{c}_q^*(\mathbf{k}), \quad (41.2)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$; \bar{c}_p — атомная доля примесных атомов, находящихся в p -й подрешетке; $\Omega_{jl}(\mathbf{n}) = k^2 G_{\text{конт}}^{jl}(\mathbf{k})$ — компоненты тензора, определенные для кубической решетки в (26.7);

$$G_{\text{конт}}^{jl}(\mathbf{k}) = \sum_{\sigma=1}^3 \frac{e_{\sigma}^j(\mathbf{k}) e_{\sigma}^{*l}(\mathbf{k})}{\rho c_{\sigma}^2(\mathbf{k}/k) k^2} \quad (41.3)$$

есть фурье-образ тензорной функции Грина задачи анизотропной теории упругости в континуальном приближении (сравните с (38.15)); $\rho = m/v$ — плотность чистого растворителя; $e_{\sigma}(\mathbf{k})$ — векторы поляризации акустических длинноволновых фононов. В длинноволновом приближении величина $\bar{c}_p(\mathbf{k})$ имеет смысл фурье-образа распределения концентрации:

$$\tilde{c}_p(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{1}{v} \int [n(p, \mathbf{R}) - \bar{c}(p)] \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) d^3R, \quad (41.4)$$

где $n(p, \mathbf{R}) = \langle c(p, \mathbf{R}) \rangle$ — вероятность обнаружить примесный атом в точке \mathbf{R} .

Первое слагаемое в (41.2) связано с полем сил изображения и описывает дальнедействующее взаимодействие, которое полностью определяется суммарными числами $N_1, N_2, \dots, N_p, \dots, N_v$ атомов, находящихся в 1-й, 2-й, ..., p -й, ..., v -й подрешетках соответственно. Энергия дальнедействующего взаимодействия не зависит от пространственного распределения в пределах каждой подрешетки. Второе слагаемое в (41.2) описывает взаимодействие, связанное с концентрационными неоднородностями в v подрешетках.

Следует отметить, что переход к континуальному приближению отнюдь не означает, что величина Q должна вычисляться в аппроксимации малых значений \mathbf{k} (41.1). Это связано с тем обстоятельством, что суммирование в выражении (38.23) для Q производится по всем точкам первой зоны Бриллюэна (в том числе и по тем, которые отвечают большим значениям \mathbf{k}). Переход к континуальному приближению при вычислении Q по существу представляет собой еще одну дополнительную аппроксимацию, эквивалентную дебаевскому приближению в теории колебаний кристаллических решеток. Используя (41.1) в (38.21), получим:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{F}_p^i(\mathbf{k}) G^{ij}(\mathbf{k}) \tilde{F}_p^j(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{v}{N} \sum_{\mathbf{k}} n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \sigma_{lm}^0(p) n_m = \\ &= v^2 \int_{(\text{з. Б.})} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \sigma_{lm}^0(p) n_m = \\ &= v \langle n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{jl}(\mathbf{n}) \sigma_{lm}^0(p) n_m \rangle_{\mathbf{n}} = Q_c, \quad (41.5) \end{aligned}$$

где $\langle \dots \rangle_{\mathbf{n}}$ — среднее по направлениям вектора $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$. Под-

ставляя (41.5) в (41.2), имеем:

$$E^{\text{int}} = \frac{N}{2} \sum_{p=1}^v \sum_{q=1}^v [-v \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) + Q_c \delta_{pq}] \bar{c}_p \bar{c}_q + \\ + \frac{v}{2N} \sum_{p,q} \sum_k [-n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{jl}(n) \sigma_{lm}^0(q) n_m + \\ + \langle n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{jl}(n) \sigma_{lm}^0(p) n_m \rangle_n \delta_{pq}] \tilde{c}_p(\mathbf{k}) \tilde{c}_q^*(\mathbf{k}). \quad (41.6)$$

Рассмотрим частный случай двухкомпонентного кубического твердого раствора замещения. Для такого раствора $u_{ij}^0(p) = u_0 \delta_{ij}$ и $v = 1$ (индексы p и q в выражениях (41.2) и (41.6) можно опустить). Тогда формулу (41.6) можно переписать в форме

$$E^{\text{int}} = E_0^{\text{int}} + E_1^{\text{int}}, \quad (41.7)$$

где

$$E_0^{\text{int}} = -\frac{3Ku_0^2V}{2} [1 - 3K \langle L(n) \rangle_n] \bar{c}^2, \quad (41.8)$$

$$E_1^{\text{int}} = -\frac{3Ku_0^2v}{2N} \sum_k [L(n) - \langle L(n) \rangle_n] |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2; \quad (41.9)$$

V — объем кристалла, $L(n) = n_i \Omega_{ij}(n) n_j$ есть величина, определенная в (29.15), $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ — модуль всестороннего сжатия. Величина E_0^{int} , определяемая формулой (41.8), зависит от полного числа примесных атомов и не зависит от перераспределения концентрации на расстояния, существенно меньшие, чем размеры кристалла. Энергия E_1^{int} , связанная с такими перераспределениями, определяется формулой (41.9).

Из выражения (29.15) следует, что в упруго-изотропной среде (при $\Delta = 0$)

$$L(n) = \langle L(n) \rangle_n = \frac{1}{c_{11}} = \frac{1 - 2\sigma_1}{2\mu(1 - \sigma_1)} = \text{const}, \quad (41.10)$$

где σ_1 — коэффициент Пуассона, μ — модуль сдвига. Поэтому величина E_1^{int} , определяемая выражением (41.9), обращается в нуль. Учитывая это обстоятельство в (41.7) и принимая во внимание равенство (41.8), получим:

$$E^{\text{int}} = -\frac{3Ku_0^2}{2} V \left(1 - \frac{3K}{c_{11}}\right) = -\frac{2}{9} \frac{1 + \sigma_1}{1 - \sigma_1} \mu u_0^2 \bar{c}^2 V. \quad (41.11)$$

Мы приходим к выводу, что упругая энергия изотропного твердого раствора не зависит от флуктуаций состава. В отношении таких флуктуаций твердый раствор ведет себя как идеальный. Последнее утверждение было, по-видимому, впервые ясно сформулировано в работе [18]. Причина того, что энергия изотропного твердого раствора не зависит от взаимного расположения примесных атомов, может быть легко установлена из следующего про-

стого рассуждения. Любое поле сдвиговой деформации, по определению, не приводит к локальному сжатию или расширению объема и, следовательно, не приводит к взаимодействию с центрами дилатации, которыми являются примесные атомы. Как известно из континуальной теории упругости (см., например, [161]), центр дилатации в изотропной среде создает сдвиговое поле деформации. Поэтому он не взаимодействует с другими центрами дилатации, помещенными в его поле. Что же касается поля сил изображения, то оно является однородным и, следовательно, не может обеспечить зависимость энергии взаимодействия от взаимного расположения примесных атомов.

Таким образом, энергия упругого взаимодействия, связанного с неоднородным распределением концентрации в кубическом кристалле, определяется выражением (41.9). Формула (41.9) отличается от той, которая следует из континуальной теории концентрационных напряжений [257, 32, 33], построенной по аналогии с теорией температурных напряжений. Энергия взаимодействия, полученная в рамках континуальной теории концентрационных напряжений, не содержит слагаемого $\langle L(\mathbf{n}) \rangle_n$ под знаком суммы (см., например, [32, 33]). Причина этого расхождения заключена в следующем. При чисто континуальном подходе к теории концентрационных напряжений [257, 32, 33] нельзя учесть тот весьма существенный факт, что в одной точке кристалла не может быть больше одного примесного атома. Это обстоятельство автоматически учитывалось при выводе формулы (41.9): выражение (41.9), по существу, было получено в результате предельного перехода в последнем слагаемом (38.26), которое ответственно за парное взаимодействие отдельных примесных атомов.

Перечисленные обстоятельства вносят определенные коррективы в теорию спинодального распада [32, 33]. Концентрационные неоднородности, возникающие при спинодальном распаде, будут приводить только к изменению упругой энергии E_1^{int} , выражение для которой (41.9) отличается от соответствующих выражений в работах [32, 33]. Из (41.9), в частности, следует вывод, что в изотропном твердом растворе, где $E_1^{\text{int}} = 0$, эффект упругих искажений не влияет на положение спинодальной кривой.

§ 42. Деформационное взаимодействие атомов углерода в железо-углеродистом мартенсите [258]

Одним из наиболее известных примеров раствора внедрения, по-видимому, является железо-углеродистый мартенсит. Рентгеноструктурные исследования мартенсита показали, что он представляет собой пересыщенный слабо тетрагональный твердый раствор углерода в ОЦК решетке α -железа. Атомы углерода в мартенсите расположены в одной из трех подрешеток октаэдрических междоузлий. Каждая октаэдрическая подрешетка представляет

собой ОЦК решетку, все узлы которой есть октаэдрические междуузлия, обладающие одним общим свойством: атом внедрения, помещенный в любой узел подрешетки, приводит к одинаковой тетрагональной деформации. При этом ось тетрагональности лежит вдоль одного из трех направлений $[100]$, $[010]$, $[001]$ ОЦК решетки α Fe в зависимости от того, в какую из трех октаэдрических подрешеток попадает атом внедрения. Таким образом, то обстоятельство, что все атомы углерода находятся в одной октаэдрической подрешетке, является причиной тетрагональности

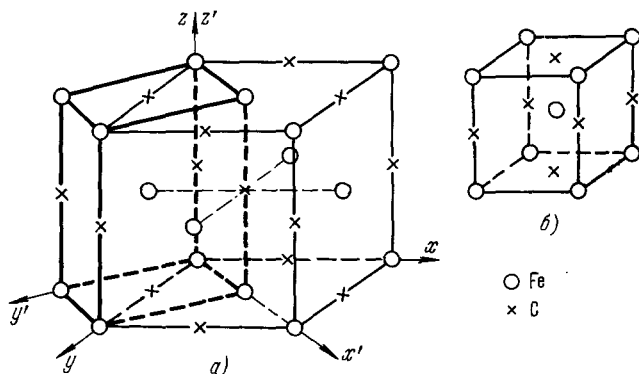


Рис. 73. а) Перестройка $\gamma - \alpha$ кристаллической решетки при мартенситном превращении (деформация Бейна). б) Структура мартенсита.

мартенсита, степень которой пропорциональна числу атомов углерода.

Образование железо-углеродистого мартенсита происходит в результате бездиффузионного превращения ГЦК решетки γ Fe (аустенита), в октаэдрических междуузлиях которой располагаются атомы углерода. Перестройка кристаллической решетки γ Fe при фазовом превращении осуществляется путем однородной деформации Бейна [259] или Курдюмова — Закса [260]. Для описания деформации Бейна удобно представить ГЦК решетку как ОЦК решетку (показана на рис. 73 жирными линиями), степень тетрагональности которой равна $\sqrt{2}$.

Мартенситное превращение в чистом железе приводит к тому, что решетка γ Fe путем однородной тетрагональной деформации превращается в ОЦК решетку α Fe. Наличие углерода приводит к слабой тетрагональности ОЦК решетки α Fe, так как в результате деформации Бейна весь углерод оказывается в одной октаэдрической подрешетке (см. рис. 73). Такое распределение атомов углерода можно назвать полностью упорядоченным. В полностью упорядоченном состоянии степень тетрагональности оказывается однозначным образом связанной с концентрацией углерода X_C :

$$c/a = 1 + 0,0096 X_C,$$

где X_c — атомный процент углерода, или соотношением

$$c/a = 1 + 0,045 p_c,$$

где p_c — весовой процент углерода.

Полностью упорядоченное распределение углерода, возникающее за счет специфического кооперативного механизма мартенситного превращения, не обязательно является термодинамически равновесным. Присутствие еще двух полностью незанятых октаэдрических подрешеток допускает возможность достижения равновесия путем перераспределения углерода между подрешетками. Наблюдение этого перераспределения может осуществляться путем измерения степени тетрагональности раствора.

В отсутствие взаимодействия между атомами углерода равновесное состояние отвечает неупорядоченному распределению атомов внедрения, при котором междуузлия всех трех октаэдрических подрешеток занимают с одинаковой вероятностью. При таком распределении атомов внедрения твердый раствор будет обладать кубической симметрией. Взаимодействие атомов углерода может привести к образованию упорядоченного равновесного распределения (тетрагонального раствора), в котором атомы углерода занимают преимущественно одну подрешетку октаэдрических междуузлий. Параметр дальнего порядка, характеризующий степень преимущественного заполнения, например, третьей подрешетки, удобно определить следующим образом:

$$n_1 = n_2 = \frac{c}{3} - \frac{c}{3} \eta, \quad n_3 = \frac{c}{3} + \frac{2}{3} c \eta, \quad (42.1)$$

где n_1, n_2, n_3 — вероятности заполнения октаэдрических междуузлий первой, второй и третьей подрешеток, c — атомная доля углерода, отнесенная к полному числу атомов железа. При таком определении параметр дальнего порядка η равен единице, если все атомы углерода находятся в третьей подрешетке, и равен нулю, если все три подрешетки заполняются с одинаковой вероятностью. Следует обратить внимание, что степень тетрагональности мартенсита должна быть однозначно связана с параметром дальнего порядка η . Если концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки мартенсита описывается линейным законом, то степень тетрагональности также линейно зависит от параметра дальнего порядка η :

$$c/a = 1 + 0,0096 X_c \eta \quad \text{или} \quad c/a = 1 + 0,045 p_c \eta. \quad (42.2)$$

Преимущественное распределение атомов углерода в пределах одной подрешетки позволяет объяснить тетрагональность мартенсита. При этом, однако, остается открытым вопрос о том, является ли эта тетрагональность, наблюдаемая при комнатной температуре, следствием бездиффузионной кинетики (т. е. деформации Бейна) или же результатом фазового превращения типа порядок — беспорядок. Оценки подвижности атомов углерода при комнатных

температурах показывают, что первое предположение вряд ли имеет место и, следовательно, более убедительным является второе предположение.

Теоретический анализ термодинамики твердого раствора $\alpha\text{Fe} - \text{C}$, проведенный Зинером, показал, что при комнатной температуре упорядоченное распределение атомов углерода действительно является устойчивым, начиная с состава 0,64 вес.%. Этот результат был получен в приближении самосогласованного поля в рамках предположения о том, что взаимодействие между атомами углерода носит чисто деформационный характер. Предположение о доминирующей роли деформационного взаимодействия оправдывается тем, что характерные значения потенциалов деформационного взаимодействия атомов углерода в мартенсите имеют порядок 1 эв , что приблизительно на два порядка выше соответствующих энергий другого происхождения. Таким образом, равновесные конфигурации твердого раствора $\alpha\text{Fe} - \text{C}$ (железо-углеродистого мартенсита) в основном определяются деформационным взаимодействием атомов углерода. Последнее открывает широкие возможности для теоретического исследования термодинамики мартенсита методами теории упругости.

Здесь и всюду в дальнейшем под равновесным распределением атомов углерода между подрешетками октаэдрических междоузлий мы будем понимать то частичное равновесие, которое устанавливается в отсутствие процесса карбидообразования. Представления о частичном равновесии могут быть использованы, так как процесс карбидообразования происходит существенно медленнее, чем процесс перераспределения атомов внедрения по подрешеткам.

Зинером было показано, что упорядочение атомов углерода осуществляется по механизму фазового перехода первого рода: при нагреве упорядоченное распределение (тетрагональная фаза) скачком переходит в неупорядоченное распределение (кубическую фазу) [164, 261]. Следует, однако, заметить, что расчеты Зинера потенциалов деформационного взаимодействия являются весьма приближенными и требуют существенного уточнения. Необходимо одновременно учесть упругую анизотропию кристаллической решетки αFe и ее дискретное строение, а также то обстоятельство, что каждый атом внедрения является локальным центром тетрагональной деформации. Такая теория деформационного взаимодействия была изложена в §38. Так как процесс упорядочения в мартенсите не связан с образованием сверхструктур, то в приближении самосогласованного поля термодинамика упорядочения определяется фурье-компонентами потенциалов взаимодействия при $\mathbf{k} = 0$ (см. § 14). Последние определяются выражением (38.34):

$$V_{pq}(0) = - [v\lambda_{ijlm} u_{ij}^0(p) u_{lm}^0(q) - Q\delta_{pq}]. \quad (42.3)$$

Так как в случае мартенсита вероятности $n_p(\mathbf{R})$ найти атом внедрения в междоузлии типа p в элементарной ячейке с координатами

натой \mathbf{R} существенно меньше единицы (это связано с низкой концентрацией углерода в мартенсите), то в приближении самосоглазованного поля свободная энергия раствора может быть представлена в виде (сравните с (14.4)):

$$F = \frac{1}{2} \sum_{p, q=1}^3 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \bar{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') n_p(\mathbf{R}) n_q(\mathbf{R}') + \kappa T \sum_{p, \mathbf{R}} n_p(\mathbf{R}) \ln n_p(\mathbf{R}), \quad (42.4)$$

где $\bar{V}_{pq}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — потенциал взаимодействия двух атомов внедрения в междоузлиях (p, \mathbf{R}) и (q, \mathbf{R}') . Функция $n_p(\mathbf{R})$ при упорядочении в мартенсите имеет вид

$$n_p(\mathbf{R}) = \frac{c}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{c\eta}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad (42.5)$$

где сумма первых, вторых и третьих элементов столбцов дает вероятности нахождения атомов углерода в первой, второй и третьей подрешетках соответственно (сравните с выражением (42.1)). Подставляя (42.5) в (42.4), получим:

$$F = F^0(c) + \frac{N}{2} \frac{2}{3} \lambda_1 c^2 \eta^2 + \frac{\kappa T N c}{3} [2(1 - \eta) \ln(1 - \eta) + (1 + 2\eta) \ln(1 + 2\eta)], \quad (42.6)$$

где

$$F^0(c) = \frac{N}{2} \frac{\lambda_0 c^2}{3} + \kappa T N c \ln \frac{c}{3}, \quad (42.7)$$

$$\lambda_0 = V_{11}(0) + 2V_{12}(0), \quad \lambda_1 = V_{11}(0) - V_{12}(0). \quad (42.8)$$

Константы $V_{11}(0)$ и $V_{12}(0)$ определяются равенством (42.3). Температурная зависимость параметра дальнего порядка η может быть получена из условия минимума свободной энергии (42.6). Приравняв первую производную от (42.6) по η к нулю, получим:

$$\tau_T = \frac{\kappa T}{|\lambda_1| c} = \frac{\eta}{\ln \frac{1+2\eta}{1-\eta}}, \quad (42.9)$$

где τ_T играет роль безразмерной температуры. Для расчета энергетического параметра λ_1 воспользуемся формулой (42.3). Из (42.8) и (42.3) следует, что

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -\frac{a^3}{2} \lambda_{ijlm} u_{ij}^0(1) [u_{lm}^0(1) - u_{lm}^0(2)] + Q = \\ &= -\frac{a^3}{2} (c_{11} - c_{12}) [u_{33}^0(3) - u_{11}^0(3)]^2 + Q. \end{aligned} \quad (42.10)$$

Используя численные значения параметров (39.7), (39.8) и значение $Q \approx 4$ эв, приведенное в табл. III, получим:

$$\lambda_1 \approx -2,6 \text{ эв}. \quad (42.11)$$

Температурная зависимость параметра дальнего порядка η приведена на рис. 74. Участок ab на кривой $\eta = \eta(\tau_T)$ отвечает области абсолютной устойчивости неупорядоченной фазы, участок bc — области метастабильной устойчивости неупорядоченной фазы, участок cd — метастабильной устойчивости упорядоченной фазы и, наконец, участки de — области абсолютной устойчивости упорядоченной фазы. Из зависимости $\eta = \eta(\tau_T)$ и условия $F(c, \eta) = F^0(c)$ следует, что при значении безразмерной температуры $\tau_T = \tau_0 = 0,36$ параметр дальнего порядка η испытывает скачок от $\eta = 0$ до $\eta \approx 0,5$. Последнее свидетельствует о том, что в системе происходит фазовый переход первого рода типа порядок — беспорядок. При этом температура фазового перехода T_0 определяется соотношением

$$\tau_0 = \frac{\kappa T_0}{|\lambda_1|c} \approx 0,36. \quad (42.12)$$

Из (42.12) следует, что упорядочение происходит при 20°C при составе сплава 2,64 ат. % (0,56 вес. %) С.

Изменения параметра дальнего порядка могут быть определены посредством измерений степени тетрагональности раствора, так как степень тетрагональности однозначно связана с параметрами дальнего порядка η соотношением (42.2).

Здесь следует остановиться на одном, чрезвычайно существенном, обстоятельстве. Теория, предложенная в работе Зинера [241], и более точная теория, изложенная выше, справедливы в рамках приближения самосогласованного поля (при отсутствии корреляции в расположении атомов внедрения). Приближение самосогласованного поля справедливо, если $V_0/\kappa T \ll 1$, где V_0 — характерный потенциал взаимодействия. В данном случае $V_0 \approx 1 \text{ эв}$, $\kappa T \approx 0,025 \text{ эв}$, $V_0/\kappa T \approx 40$ и, следовательно, критерий $V_0/\kappa T \ll 1$ нарушается. Это означает, что изучение равновесных свойств железо-углеродистого мартенсита требует полного учета корреляционных эффектов, который нельзя ограничить вычислением нескольких членов ряда термодинамической теории возмущений.

Выход из положения можно найти, если обратить внимание на одно обстоятельство, связанное со спецификой мартенситного

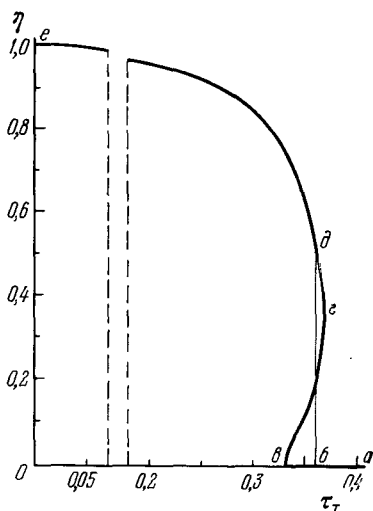


Рис. 74. Зависимость параметра дальнего порядка от температуры в мартенсите, свободном от внутренних напряжений.

превращения. Мартенсит, как известно, образуется при бездиффузионном $\gamma - \alpha$ превращении. В результате превращения мартенсит наследует взаимное расположение атомов углерода в γ -железе (аустените). Так как деформационное взаимодействие углерода в аустените существенно меньше, чем в мартенсите, то в первом приближении можно полагать, что в аустените отсутствовала корреляция (ближний порядок) во взаимном расположении атомов углерода. В этой ситуации приближение самосогласованного поля, не учитывающее корреляцию в расположении атомов, становится приемлемым. Им можно пользоваться вплоть до появления заметных корреляционных эффектов, которые возникают существенно медленнее, чем дальний порядок. В самом деле, дальний порядок может быть достигнут за счет диффузионных переходов атомов углерода между ближайшими междоузлиями, принадлежащими к различным октаэдрическим подрешеткам. Напротив, для установления ближнего порядка необходима диффузия атомов углерода на расстояния, имеющие порядок корреляционной длины, т. е. на несколько межатомных расстояний ¹⁾.

Таким образом, в свежезакаленном мартенсите, в котором ближний порядок отсутствует, фазовый переход порядок — беспорядок протекает в соответствии с теорией самосогласованного поля, а температура фазового перехода описывается формулой (42.12). Поэтому при комнатной температуре фазовый переход будет происходить вблизи критического состава

$$r_c \sim 0,5 \text{ вес. \% C.}$$

Он может наблюдаться по обратимому изменению степени тетрагональности вплоть до установления равновесного ближнего порядка, когда изложенная выше теория становится неприменимой. Для того чтобы наблюдать фазовый переход порядок — беспорядок рентгеновским методом, по-видимому, необходимо, чтобы температура мартенситного превращения была существенно ниже, чем температуры, при которых становится заметной диффузия атомов углерода ($t_m < -60^\circ\text{C}$), а состав был бы меньше, чем критический состав $r_c \sim 0,5 \text{ вес. \% C}$. При этом упорядочение углерода может наблюдаться при отогреве свежезакаленного мартенсита до комнатных температур в течение промежутка времени, недостаточного для образования ближнего порядка.

Всюду в дальнейшем при рассмотрении процессов перераспределения атомов углерода в мартенсите мы будем использовать приближение самосогласованного поля, справедливое для свежезакаленного состояния, в котором отсутствуют корреляционные эффекты.

¹⁾ В обычных твердых растворах замещения дело обстоит противоположным образом. Дальний порядок образуется медленнее, чем ближний, так как первый формируется за счет развития второго.

§ 43. Влияние морфологии мартенситного кристалла на процессы упорядочения примеси внедрения

В предыдущем параграфе рассматривались процессы упорядочения углерода в изолированных мартенситных кристаллах, свободных от внутренних напряжений. В реальных случаях, как правило, имеет место несколько иная ситуация, при которой кристалл мартенсита заключен в матрицу остаточного аустенита. Существующие в настоящее время морфологические теории Векслера — Либермана — Рида [222], Боулса — Маккензи [223] и Ройтбурда [154, 224] исходят из предположения, что морфология мартенситных кристаллов определяется из условия минимума энергии внутренних напряжений. Это предположение, безусловно, отвечает физической реальности, так как вытекающие из него следствия находятся в хорошем количественном согласии с данными эксперимента (см. обзор [262]). Таким образом, можно полагать, что свежезакаленный мартенсит обладает минимальной упругой энергией.

Так как, в силу кристаллогеометрии мартенситного превращения, свежезакаленный мартенсит находится в полностью упорядоченном состоянии ($\eta = 1$), то мы приходим к выводу, что полностью упорядоченное состояние отвечает минимуму энергии внутренних напряжений, связанной с сопряжением аустенитной и мартенситной фаз. Это означает, что разупорядочение может привести только к увеличению упругой энергии.

В самом деле, любое перераспределение атомов внедрения между октаэдрическими подрешетками, ведущее к разупорядочению, изменяет параметры решетки мартенсита, и следовательно, изменяет геометрические размеры мартенситного кристалла. При этом происходит нарушение оптимальных условий сопряжения фаз, сложившихся в результате мартенситного превращения на границе «мартенситный кристалл — аустенитная матрица», и, как следствие этого, — возрастание упругой энергии. Последнее является тем дополнительным фактором, который обеспечивает стабильность исходного упорядоченного состояния.

Сделанные выводы сохраняют свою справедливость и в случае, когда сталь не содержит остаточного аустенита, а представляет собой конгломерат различным образом ориентированных мартенситных кристаллов. В этой ситуации увеличение упругой энергии при разупорядочении будет связано с нарушением оптимальных условий сопряжения на границах между различно ориентированными мартенситными кристаллами.

Увеличение упругой энергии пропорционально квадрату характерной деформации, связанной с отклонением распределения углерода от полностью упорядоченного распределения с $\eta = 1$. Если принять, что концентрационная зависимость параметров решетки мартенсита подчиняется линейному закону (имеющиеся экспериментальные данные подтверждают такое предположение

[255]), то характерная деформация должна быть пропорциональна концентрации углерода, ушедшего из «своей» подрешетки октаэдрических междоузлий в две «чужие», полностью незаполненные подрешетки октаэдрических междоузлий. Складывая n_2 и n_3 в (42.1), получим, что эта концентрация равна $\frac{2}{3}c(1-\eta)$. Таким образом, характерная деформация пропорциональна $c(1-\eta)$, а связанное с разупорядочением возрастание упругой энергии, пропорциональное квадрату характерной деформации, — величине $c^2(1-\eta)^2$ и объему кристалла Nv , где N — число атомов железа, v — объем, приходящийся на один атом. В результате имеем:

$$\Delta E_{\text{упр}} = \frac{N}{2} \lambda_2 c^2 (1 - \eta)^2, \quad (43.1)$$

где λ_2 — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность энергии. Конкретный расчет, произведенный в предположении, что неупругая аккомодационная деформация мартенситного кристалла к аустенитной матрице осуществляется за счет двойникового сдвига по плоскости (112)_м, дает значение [258] $\lambda_2 \approx 0,33 \text{ эв}$. В тех случаях, когда взаимная аккомодация фаз осуществляется с помощью дислокаций, не нарушающих трансляционную инвариантность решетки мартенсита, расчет энергии λ_2 упрощается, однако и в этих случаях порядок величины λ_2 остается прежним.

В соответствии с теоремой Колонетти полная упругая энергия системы равна сумме энергий внутренних напряжений и напряжений, связанных с внешними силами. Если принять, что упругая энергия (38.26), учтенная в выражении для свободной энергии (42.6), обусловлена внутренними напряжениями, а упругая энергия (43.1) — напряжениями, связанными с внешними силами, то полная свободная энергия мартенситного кристалла равна сумме свободной энергии (42.6) и дополнительной упругой энергии (43.1):

$$F = F^0(c) + \frac{N}{2} \frac{2}{3} \lambda_1 c^2 \eta^2 + \frac{N}{2} \lambda_2 c^2 (1 - \eta)^2 + \frac{\kappa T N c}{3} [2(1 - \eta) \ln(1 - \eta) + (1 + 2\eta) \ln(1 + 2\eta)]. \quad (43.2)$$

Температурная зависимость параметра дальнего порядка η определяется из условия минимума свободной энергии (43.2) (равенства нулю первой производной от (43.2) по η). Эта зависимость имеет вид

$$\tau_T = \frac{2\kappa T}{3\lambda_2 c} = \frac{1 + (\eta/\xi)}{\ln \frac{1 + 2\eta}{1 - \eta}}, \quad \text{где} \quad \xi = - \frac{3/2 \lambda_2}{\lambda_1 + \frac{3}{2} \lambda_2} = \frac{\lambda_2}{\frac{2}{3} |\lambda_1| - \lambda_2}. \quad (43.3)$$

Исследование уравнения (43.3) показывает, что температурная зависимость параметра дальнего порядка описывается неоднознач-

ной функцией (эта ситуация является характерной для фазового перехода первого рода), если величина ξ находится в очень узком интервале:

$$0 \ll \xi \ll \frac{3 \ln 2}{8} - \frac{1}{4} \approx 0,0096. \quad (43.4)$$

При рассчитанных значениях энергетических параметров $\lambda_2 = 0,33 \text{ эв}$, $\lambda_1 = -2,70 \text{ эв}$ имеем: $\xi = 0,224$. Это значение ξ не попадает в интервал, заданный неравенством (43.4). Последнее означает, что в системе не реализуется фазовый переход первого рода типа порядок — беспорядок.

Мы приходим к следующему выводу: если кристалл свежезакаленного мартенсита, к которому применимо приближение самосогласованного поля, заключен в матрицу остаточного аустенита, то процесс упорядочения в нем испытывает кардинальные изменения по сравнению со случаем изолированного кристалла.

На рис. 75 приведена температурная зависимость параметра дальнего порядка при $\xi = 0,224$. Из рисунка видно,

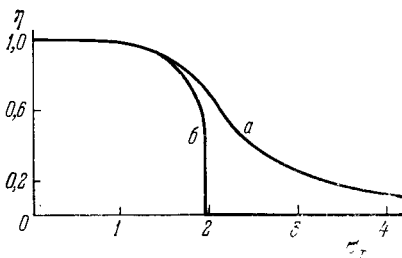


Рис. 75. Зависимость параметра дальнего порядка η от температуры для мартенситного кристалла, заключенного в аустенитную матрицу (кривая *a*), и для изолированного мартенситного кристалла (кривая *б*);

$$\tau_T = \frac{2\kappa T}{3\lambda_2 c} = \left(\frac{T}{5800^\circ} \right) \frac{1}{c}.$$

что наличие матрицы приводит к трем эффектам: 1) к уже отмеченному эффекту исчезновения фазового перехода; 2) к повышению параметра дальнего порядка; 3) к тому, что мартенсит сохраняет свою тетрагональность при любых температурах.

§ 44. Мартенсит с аномальной тетрагональностью

Процессы перераспределения углерода по междоузлиям мартенсита были недавно обнаружены в сплавах $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{C}$ [263—267]. В этих работах было найдено, что при низких температурах свежезакаленный мартенсит марганцевых сталей с мартенситной точкой, расположенной ниже 0°C , обладает необычной тетрагональной решеткой: параметр a больше, а параметр c меньше, чем соответствующие параметры «нормальной» решетки мартенсита для данного содержания углерода в стали. Аномальная решетка, таким образом, обладает пониженной тетрагональностью в свежезакаленном состоянии. Замечательно, что при нагреве до комнатной температуры тетрагональность мартенсита увеличивается, однако так и не достигает своего «нормального» значения.

Спонтанное увеличение степени тетрагональности является прямым доказательством того, что упорядоченное тетрагональное состояние действительно является термодинамически устойчивым, а не есть результат кристаллогеометрии мартенситного $\gamma - \alpha$ превращения. Эффект увеличения степени тетрагональности виден на рис. 76, взятом из работы Альшевского и Курдюмова [265], где показано увеличение междублетного расстояния линий (011) — (110) мартенсита марганцевой стали после нагрева до комнатных температур. Результаты измерений параметров решетки мартенсита марганцевых сталей [266] приведены на рис. 77. Тот же эффект был обнаружен в рениевых сталях [267].

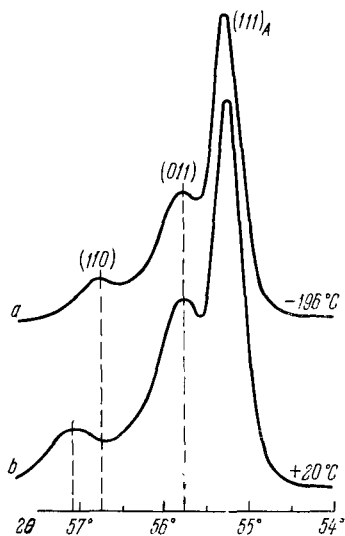


Рис. 76. Фотометрические кривые интенсивности тетрагонального дублета (011) — (110) для «аномального» мартенсита (1,25 вес. % С, 4 вес. % Mn) при температуре жидкого азота (а) и после отогрева при комнатной температуре.

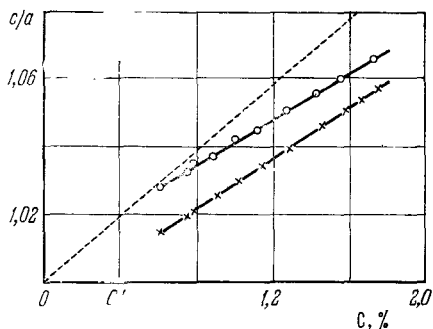


Рис. 77. Зависимость степени тетрагональности мартенсита от содержания углерода. Пунктир — «нормальный» мартенсит, ○ — свежезакаленный «аномальный», × — «аномальный», выдержанный при комнатной температуре.

Для объяснения образования мартенсита с аномальным отношением осей (α' -мартенсита) Лысак и Николин [264] предположили, что в этих сталях $\gamma - \alpha$ мартенситное превращение происходит через промежуточную гексагональную решетку ϵ -мартенсита. При прямом $\gamma - \alpha$ превращении должен образовываться мартенсит с нормальной степенью тетрагональности. В случае же перехода $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$, как полагают авторы [264], часть атомов углерода может оказаться в тетраэдрических междоузлиях и вызвать аномальную тетрагональность.

Более естественным нам представляется другое объяснение [268], в основе которого лежит предположение о том, что взаимная аккомодация решеток аустенита и мартенсита марганцевых сталей осуществляется за счет двойникования аустенита по системе

$[11\bar{2}] (111)_A$, который затем превращается в мартенсит посредством деформации Курдюмова — Закса. Этот механизм отличается от обычного механизма $[222, 22\bar{3}]$, в котором аккомодация решеток осуществляется за счет двойникования аустенита по системе $[\bar{4}10] (110)_A$, который далее превращается в мартенсит путем деформации Бейна. Двойникование по системе $[11\bar{2}] (111)_A$ представляется естественным для ГЦК решетки, особенно для тех случаев, когда в ней имеют место низкие значения энергий дефектов упаковки. Последнее как раз реализуется в аустените марганцевых сталей.

Деформация Курдюмова — Закса, приводящая к $\gamma - \alpha$ перестройке, превращает двойникование по системе $[11\bar{2}] (111)_A$ в двойниковый сдвиг по системе $[0\bar{1}1] (011)_\alpha$ в решетке α -железа. При этом весьма важным является то, что плоскость двойникового сдвига $(011)_\alpha$ является плоскостью зеркальной симметрии в ОЦК решетке. Существование последнего обстоятельства становится очевидной, так как в этом случае не нарушается идеальность ОЦК решетки атомов железа. Этого, однако, нельзя сказать в отношении находящихся в ней атомов внедрения. Если в монокристалле α -железа присутствуют атомы углерода, находящиеся в полностью упорядоченном состоянии (в третьей подрешетке октаэдрических междуузлий), то плоскость $(011)_\alpha$ перестает быть плоскостью зеркальной симметрии, и атомы углерода в результате двойникового сдвига $[0\bar{1}1] (011)_M$ оказываются в зеркальном положении относительно плоскости сдвига $(011)_M$ (рис. 78), т. е. во второй подрешетке. Таким образом, мы имеем дело с ситуацией, когда в монокристаллах α -железа углерод располагается не в одной, а в двух подрешетках октаэдрических междуузлий, и, следовательно, кристалл находится в частично разупорядоченном состоянии.

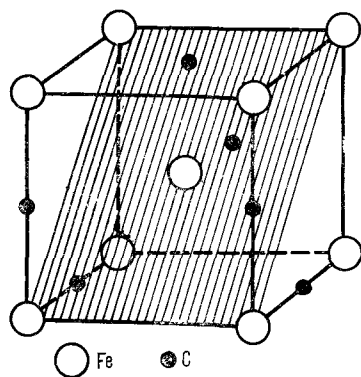


Рис. 78. Расположение атомов углерода при двойниковании мартенсита по системе $[0\bar{1}1] (011)_M$. Плоскость двойникового сдвига заштрихована.

Следует заметить, что экспериментальная проверка механизма $\gamma - \alpha$ превращения, предложенного в [268], представляется затруднительной. Дело в том, что прямым аргументом в пользу этого механизма является наблюдение двойников $[0\bar{1}1] (011)_M$ в мартенсите. Это принципиально невозможно для безуглеродистого мартенсита, так как для него плоскость $(011)_M$ является плоскостью зеркальной симметрии и, следовательно, в нем атомы железа образуют идеальную ОЦК решетку, и возможно лишь в меру тет-

рагональности мартенсита, если в нем присутствуют атомы углерода. Отклонение степени тетрагональности от единицы достаточно мало (имеет порядок 10^{-2}).

Частично разупорядоченное распределение атомов углерода, реализующееся в результате бездиффузионного превращения, не является равновесным относительно перераспределения атомов углерода между подрешетками октаэдрических междоузлий. Поэтому нагрев мартенсита до комнатных температур обеспечивает кинетические возможности для перераспределения атомов углерода вплоть до достижения равновесного распределения. Если свежезакаленный мартенсит марганцевой стали был бы изолирован от матрицы, то при комнатной температуре, начиная с состава приблизительно 0,7 вес. % С, реализовалось бы состояние с $\eta = 1$ (см. рис. 74), т. е. состояние с тетрагональностью, близкой к «нормальной». То обстоятельство, что кристаллы «аномального» мартенсита заключены в матрицу, вносит свои коррективы в процесс упорядочения. Как и в случае «нормального» мартенсита, наличие сопряжения решеток приводит к стабилизации того распределения атомов углерода, которое имеет место в свежееобразованном состоянии.

Однако если в «нормальном» мартенсите, для которого в свежееобразованном состоянии $\eta = 1$, эффект сопряжения фаз подавляет тенденцию к разупорядочению, то в «аномальном» мартенсите марганцевой стали, для которого в свежееобразованном состоянии имеет место частично разупорядоченное состояние с $1/2 < \eta < 1$, эффект сопряжения фаз подавляет тенденцию к упорядочению. Последнее обстоятельство, по-видимому, и является причиной того, что при комнатной температуре тетрагональность мартенсита марганцевой стали увеличивается, но так и не достигает значений, которые имеют место для «нормального» мартенсита (см. рис. 77).

Обнаруженный в работах [263—265] эффект упорядочения в свежезакаленном мартенсите позволяет определить тепловой эффект, связанный с перераспределением атомов углерода между различными подрешетками октаэдрических междоузлий. Энергия перехода одного атома углерода из «чужой» в «свою» подрешетку октаэдрических междоузлий была определена микрокалориметрическим методом в работе [269]. Для мартенсита марганцевой стали с содержанием углерода 1 вес. % С эта энергия равна 0,1 эв.

Тепловой эффект реакции равен разности ΔU внутренних энергий конечного и исходного состояния. Эта разность, как следует из (42.6), равна

$$\Delta U = \frac{N}{2} \frac{2}{3} \lambda_1 c^2 (\eta_1^2 - \eta_0^2), \quad (44.1)$$

где η_1 и η_0 — значения параметров дальнего порядка в конечном и исходном состояниях. При изменении значений параметров дальнего порядка от η_0 к η_1 в третью («свою») подрешетку октаэдри-

ческих междоузлий, как это следует из (42.1), переходит

$$\Delta N = N[n_3(\eta_1) - n_3(\eta_0)] = N \left[c \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \eta_1 \right) - c \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \eta_0 \right) \right] = \frac{2Nc}{3} (\eta_1 - \eta_0) \quad (44.2)$$

атомов углерода. Деля равенство (44.1) на (44.2), получим, что энергия, приходящаяся на один атом углерода, равна

$$Q_{\text{тепл}} = \frac{\Delta U}{\Delta N} = \frac{\lambda_1 c}{2} (\eta_1 + \eta_0). \quad (44.3)$$

Из рис. 77 видно, что при $p_C = 1$ вес. % C ($c = 0,0466$) исходная тетрагональность в свежезакаленном состоянии равна $(c/a)_0 = 1,03$, в конечном состоянии $(c/a)_1 = 1,043$, нормальная тетрагональность $(c/a)_H = 1,045$. Из выражения (42.2) следует, что

$$\eta = \frac{(c/a) - 1}{(c/a)_H - 1}. \quad (44.4)$$

Таким образом, используя (44.4), получим

$$\eta_0 = \frac{(c/a)_0 - 1}{(c/a)_H - 1} = \frac{0,03}{0,045} = 0,67, \quad (44.5)$$

$$\eta_1 = \frac{(c/a)_1 - 1}{(c/a)_H - 1} = \frac{0,043}{0,045} = 0,95. \quad (44.6)$$

В § 42 было показано, что $\lambda_1 = -2,6$ эв. Используя полученные численные значения, можно подсчитать с помощью формулы (44.3) теоретическое значение энергии перехода одного атома углерода из «чужой» в «свою» подрешетку. Она равна

$$Q_{\text{тепл}} = - \frac{2,60 \text{ эв} \cdot 0,0466 (0,67 + 0,95)}{2} = 0,099 \text{ эв}. \quad (44.7)$$

Эта цифра находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 0,1 эв [2f9].

§ 45. Спинодальный распад в железо-углеродистом мартенсите

В предыдущих параграфах было показано, что атомы углерода в мартенсите занимают только одну «разрешенную» подрешетку октаэдрических междоузлий и не могут занимать две остальные «запрещенные» подрешетки. Такой твердый раствор внедрения можно рассматривать как обычный ОЦК двухкомпонентный раствор замещения. Узлами этого модельного раствора замещения служат «разрешенные» октаэдрические междоузлия, которые образуют простую ОЦК решетку. Атомами первого компонента служат атомы углерода, атомами второго компонента — незанятые атомами углерода «разрешенные» октаэдрические междоузлия. В таком растворе внедрения возможны те же явления, что и в обычном

бинарном растворе замещения: расслоение, спинодальный распад, упорядочение и т. д. Какое из перечисленных явлений будет иметь место, зависит от характера межатомного взаимодействия.

В предыдущих параграфах было показано, что основную роль во взаимодействии атомов внедрения играет деформационная энергия, обязанная своим происхождением интерференции полей упругих напряжений. Эта энергия может быть вычислена через атомарные характеристики α -железа и концентрационную зависимость параметров решетки мартенсита. Используя потенциалы деформационного взаимодействия в статистико-термодинамических расчетах, можно определить те явления, которые имеют место в модельном растворе замещения $\alpha\text{Fe} - \text{C}$.

В § 6 было показано, что концентрационные неоднородности могут быть представлены в виде суперпозиции плоских статических концентрационных волн. Если амплитуды этих волн $\tilde{c}(\mathbf{k}, 0)$ достаточно малы, то они эволюционируют во времени по экспоненциальному закону:

$$\tilde{c}(\mathbf{k}, t) = \tilde{c}(\mathbf{k}, 0) \exp[-R(\mathbf{k})t], \quad (45.1)$$

где $R(\mathbf{k})$ — декремент затухания, определяемый в приближении самосогласованного поля формулой (6.32):

$$R(\mathbf{k}) = -L(\mathbf{k}) \left[1 + \frac{c(1-c)V(\mathbf{k})}{\chi T} \right], \quad (45.2)$$

где $-L(\mathbf{k})$ — коэффициент диффузии с учетом пространственной дисперсии (при малых \mathbf{k} имеем: $L(\mathbf{k}) \approx -Dk^2$, где D — обычный коэффициент диффузии), $V(\mathbf{k})$ — фурье-компонента потенциалов парного взаимодействия. Так как, по определению, $-L(\mathbf{k}) > 0$, то знак декремента $R(\mathbf{k})$ определяется знаком величины в квадратной скобке (45.2).

Если

$$1 + \frac{c(1-c)V(\mathbf{k})}{\chi T} > 0, \quad (45.3)$$

то $R(\mathbf{k}) > 0$. В этом случае из формулы (45.1) следует, что амплитуды всех концентрационных волн будут уменьшаться со временем, а соответствующие им концентрационные неоднородности — рассасываться. Последнее означает, что неравенство (45.3), будучи справедливым для всех волновых векторов \mathbf{k} , выступает в роли критерия устойчивости однородного состояния относительно образования малых концентрационных неоднородностей. Если же знак неравенства (45.3) изменяется на противоположный хотя бы для некоторых значений \mathbf{k} , то мы приходим к ситуации абсолютной потери устойчивости однородного состояния относительно бесконечно малых флюктуаций состава (см. §§ 3, 6).

Для волновых векторов \mathbf{k} , для которых

$$1 + \frac{c(1-c)V(\mathbf{k})}{\chi T} < 0, \quad (45.4)$$

имеем $R(k) < 0$. В этом случае амплитуды соответствующих концентрационных волн будут возрастать со временем по экспоненциальному закону (45.1), т. е. концентрационные неоднородности будут развиваться со временем.

Для случая мартенсита величина $V(k)$ известна. В рамках принятой нами модели она определяется формулой (38.20) и равна

$$V(k) = V_{33}(k) = - \sum_{\sigma=1}^3 \frac{|\tilde{F}_3(k) e_{\sigma}(k)|^2}{m\omega_{\sigma}^2(k)} + Q = - \tilde{F}_3^i(k) G^{ij}(k) \tilde{F}_3^j(k) + Q, \quad (45.5)$$

где в соответствии с (38.30)

$$\tilde{F}_3(k) = ia^2 \exp\left(\frac{ika_3}{2}\right) \times \\ \times \left(\sigma_{11}^0 \sin \frac{ka_1}{2} \cos \frac{ka_2}{2}; \sigma_{11}^0 \sin \frac{ka_2}{2} \cos \frac{ka_1}{2}; \sigma_{33}^0 \sin \frac{ka_3}{2} \right), \quad (45.6)$$

$$\sigma_{11}^0 = (c_{11} + c_{12}) u_{11}^0(3) + c_{12} u_{33}^0(3), \quad \sigma_{33}^0 = 2c_{12} u_{11}^0(3) + c_{11} u_{33}^0(3). \quad (45.7)$$

Фурье-компонента потенциала (45.5) принимает минимальное (отрицательное) значение при $k = 0$. Поэтому знак неравенства (45.3) изменяется на противоположный для областей значений k , охватывающих узлы обратной решетки мартенсита, отвечающие значению $k = 0$. Возникающая при этом абсолютная потеря устойчивости приводит к спинодальному распаду, условия реализации которого подробно рассмотрены в § 6. При наличии спинодального распада все обратное пространство мартенсита может быть разбито на две области. Первая область, для которой выполняется неравенство (45.4), охватывает узлы обратной решетки мартенсита. Амплитуды всех концентрационных волн, волновые векторы которых принадлежат к первой области, будут увеличиваться со временем. Это означает, что первая область является областью спинодальной неустойчивости. Во второй области обратного пространства выполняется неравенство (45.3) и, следовательно, амплитуды всех концентрационных волн, волновые векторы которых принадлежат ко второй области, уменьшаются. Это означает, что вторая область является областью устойчивости. Граница между двумя областями определяется поверхностью в k -пространстве

$$1 + \frac{c(1-c)}{\chi T} V(k) = 0. \quad (45.8)$$

Условие (45.8) можно переписать в форме

$$V(k) = - \frac{\chi T}{c(1-c)} = \text{const} \quad (45.9)$$

или же, учитывая (45.5), в форме

$$\tilde{F}_3^i(k) G^{ij}(k) \tilde{F}_3^j(k) - Q = \text{const}. \quad (45.10)$$

Так как Q есть константа, то уравнение поверхности (45.10) можно представить в виде

$$\psi(\mathbf{k}) = \bar{F}_3^i(\mathbf{k}) G^{ij}(\mathbf{k}) \bar{F}_3^j(\mathbf{k}) = a^3 c_{44} \zeta, \quad (45.11)$$

где ζ — безразмерная константа, определяющая граничные поверхности областей неустойчивости в обратном пространстве.

Сечения поверхности (45.11) плоскостями $(100)^*$ и $(110)^*$ обратной решетки, рассчитанные на ЭВМ Минск-32 для $\zeta = 0,5$;

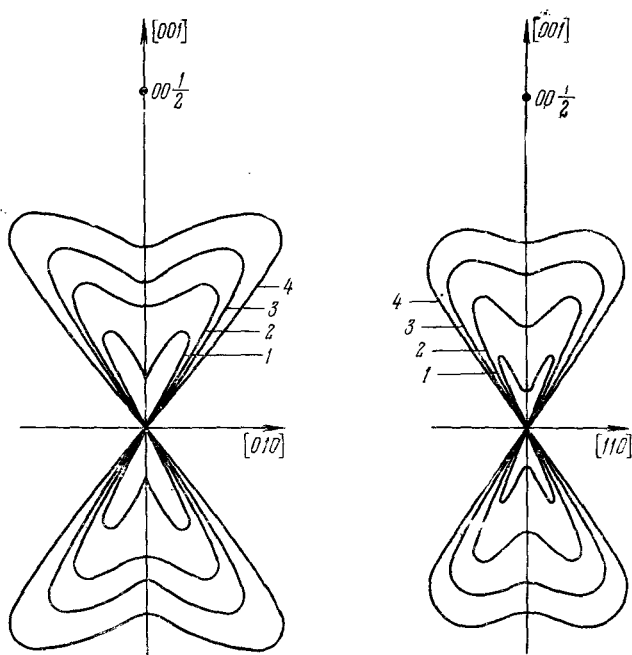


Рис. 79. Контуры $\bar{F}_3^i(\mathbf{k}) G^{ij}(\mathbf{k}) \bar{F}_3^j(\mathbf{k}) = a^3 c_{44} \zeta$, проведенные в сечениях $(100)^*$ и $(110)^*$ узла обратной решетки мартенсита; 1) $\zeta = 0,56$; 2) $\zeta = 0,54$; 3) $\zeta = 0,52$; 4) $\zeta = 0,50$.

0,52; 0,54 и 0,56, приведены на рис. 79. В расчетах использовались формулы (45.6) и (45.7) и численные значения постоянных Борна — Кармана:

$$\alpha_1 = \frac{c_{44}}{2} a^2, \quad \alpha_2 = \frac{c_{11} - c_{44}}{2} a^2, \quad \beta_1 = \frac{c_{11} + c_{44}}{4} a^2.$$

Для упругих постоянных c_{11} , c_{12} , c_{44} и для компонент тензора $u_{ij}^0(3)$ приняты численные значения (39.7), (39.8). Интересно отметить, что полученные контуры в плоскостях $(100)^*$ и $(110)^*$ близки к соответствующим контурам, определенным в работе

[84] с помощью функции $G^{ij}(\mathbf{k})$, вычисленной в континуальном приближении.

Из кинематической теории рассеяния (см. § 2) следует, что интенсивность рассеяния в точке \mathbf{k} , отсчитанной от ближайшего к ней узла обратной решетки 2лн , прямо пропорциональна квадрату модуля статической концентрационной волны, имеющей волновой вектор \mathbf{k} :

$$I(\mathbf{k}) = |f|^2 |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2, \quad (45.12)$$

где f — атомный фактор рассеяния углерода.

Таким образом, из (45.12) следует, что на ранней стадии спинодального распада вблизи всех узлов обратной решетки мартенсита возникают области аномального рассеяния. Их форма и размеры совпадают с формой и размерами областей спинодальной неустойчивости и, следовательно, будут описываться уравнением (44.11) поверхности в \mathbf{k} -пространстве.

На поздней стадии распада деление обратного пространства на две области оказывается условным, так как возникает эффект взаимодействия различных концентрационных волн. В результате происходит нарастание концентрационных волн, принадлежащих области устойчивости, которые на ранних стадиях распада оставались равными нулю. При этом происходит расслоение твердого раствора и, по-видимому, перестройка кристаллической решетки обогащенной фазы, ведущая к образованию карбидов. Рассмотрение этого процесса не входит в нашу задачу.

Так как $V(\mathbf{k})$ является периодической функцией с периодом, равным трансляции обратной решетки, то диффузные максимумы будут находиться около каждого узла обратной решетки и иметь одинаковую форму. Теоретически рассчитанные формы изодиффузных кривых, отвечающих $\zeta = 0,56$, в сечении плоскостями $(100)^*$ и $(110)^*$ обратной решетки мартенсита, проходящими через нулевой узел обратной решетки, приведены на рис. 80, а и 81, а.

Используя сечения обратной решетки, приведенные на рис. 79, можно восстановить пространственную форму диффузных максимумов. Для случая $\zeta = 0,56$ она изображена на рис. 82. Эту фигуру можно представить себе как два четырехлепестковых «колокольчика», имеющих общую вершину, положение которой совпадает с положением узла обратной решетки мартенсита, и общую ось, являющуюся осью тетрагональности.

Изложенные выше теоретические представления были использованы в работах [84] и [177] для описания обнаруженных ранее Изотовым и Утевским [184] дифракционных эффектов. Авторы [184] нашли, что на картинах микродифракции, полученных в электронном микроскопе, вокруг узлов обратной решетки мартенсита возникают диффузные максимумы специфической формы (см. рис. 80, б и 81, б). Последующие опыты Курдюмова, Суязова и Усикова [89] показали, что диффузные максимумы не наблюдались, если кристаллы мартенсита возникали при температурах

ниже -60°C , а картины микродифракции были получены при еще более низких температурах. Эффекты диффузного рассеяния появлялись после тридцатиминутного отпуска при температуре

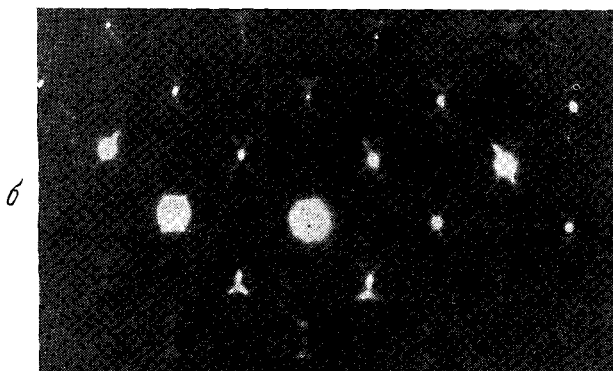
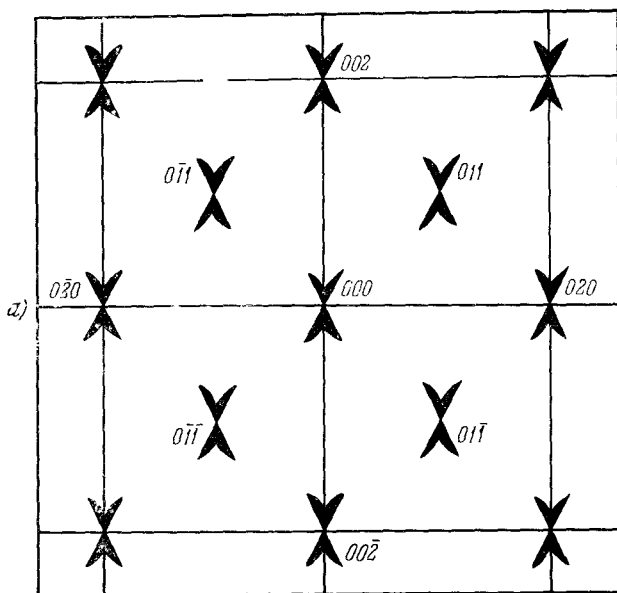


Рис. 80. а) Теоретически рассчитанные формы узлов обратной решетки мартенсита в сечении $(100)^*$, проходящем через узел обратной решетки (000) ; $\xi = 0,56$. б) Электронная микродифракция от железо-углеродистого мартенсита в том же сечении.

$+10^{\circ}\text{C}$ и после пятиминутного отпуска при $+20^{\circ}\text{C}$. Измерения [89] дают основание предположить, что наблюдаемые диффузные эффекты на картинах микродифракции электронов связаны с пере-

распределением атомов углерода. Перераспределение, по-видимому, происходит в пределах одной подрешетки октаэдрических междоузлий α -железа, так как появление диффузных эффектов не сопровождается заметным изменением степени тетрагональности мартенсита.

Картины микродифракции, приведенные на рис. 80, б и 81, б, по существу представляют собой сечения узлов обратной решетки

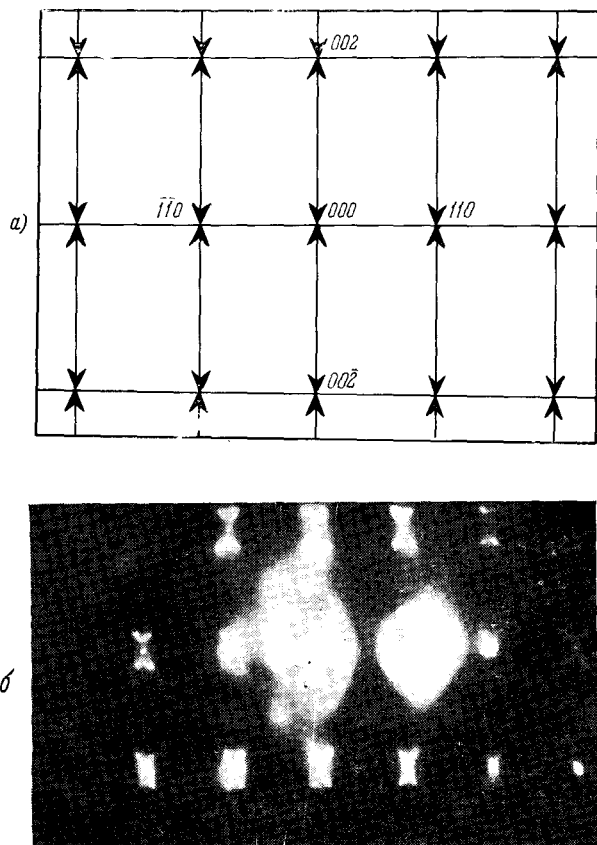


Рис. 81. а) Теоретически рассчитанные формы узлов обратной решетки мартенсита в сечении $(110)^*$, проходящем через узел (000) обратной решетки; $\zeta = 0,56$. б) Электронная микродифракция от железо-углеродистого мартенсита в том же сечении.

мартенсита плоскостями $(100)^*$ и $(110)^*$ соответственно. Сравнение картин микродифракции на рис. 80, б и 81, б с соответствующими сечениями на рис. 80, а и 81, а, рассчитанными из теоретических соображений, показывает хорошее согласие теории и эксперимента. Оно, по-видимому, подтверждает спинодальный механизм наблюдаемых эффектов.

Выше при анализе распределения интенсивностей на ранней стадии спинодального распада определялась лишь форма областей аномального рассеяния. Что же касается вопроса о распределении интенсивностей в пределах этих областей, то он оставался открытым. Для того чтобы построить количественную теорию распределения интенсивностей в пределах областей аномального рассеяния на ранней стадии спинодального распада, необходимо располагать детальной информацией о механизме диффузии на атомарном уровне. С одной стороны, это обстоятельство ограничивает возможности теории в отношении предсказания временной эволюции распределения интенсивности, с другой стороны, в принципе, открывает некоторые экспериментальные возможности для выяснения атомарного механизма диффузии в растворах внедрения. Тем не менее, если отвлечься от эффектов пространственной дисперсии при диффузии, то можно сделать некоторые выводы о распределении интенсивностей в области спинодальной неустойчивости. Из теории спинодального распада следует, что нарастание амплитуды концентрационной волны описывается экспоненциальным законом (45.1). Декремент затухания (45.2) в этом случае будет иметь вид

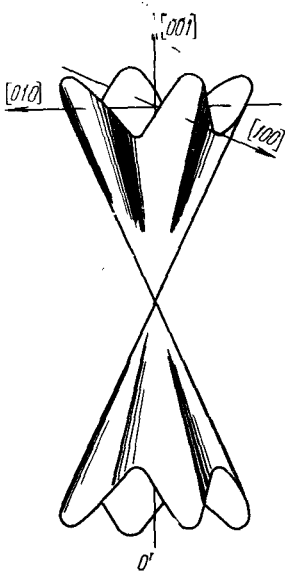


Рис. 82. Пространственная форма узла обратной решетки, отвечающая поверхности $\tilde{F}_3^l(\mathbf{k}) G^{lm}(\mathbf{k}) \tilde{F}_3^m(\mathbf{k}) = c_{44} a^3 \zeta$ при $\zeta = 0,56$.

где $D(k/k)$ — коэффициент диффузии атомов углерода в направлении \mathbf{k}/k . График зависимости $R(\mathbf{k})$ от \mathbf{k} приведен на рис. 18 (стр.76). Из рис. 18 следует, что нарастание амплитуд концентрационных волн происходит быстрее с увеличением расстояния от узла обратной решетки. Оно достигает максимального значения и затем обращается в нуль на границе области спинодальной неустойчивости. В соответствии с этим на ранней стадии спинодального распада типично следующее распределение интенсивности рассеянного излучения: интенсивность увеличивается при удалении от вершины «колокольчика» (рис. 82), в которой расположен узел обратной решетки, достигает максимума и затем убывает, обращаясь в нуль вне «колокольчика». Сгущения интенсивности на периферии диффузных максимумов, наблюдаемые на рис. 80, б и 81, б, по-видимому, подтверждают это заключение.

$$R(\mathbf{k}) = D \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) k^2 \left[1 + \frac{c(1-c)V(\mathbf{k})}{\chi T} \right],$$

где $D(k/k)$ — коэффициент диффузии атомов углерода в направлении \mathbf{k}/k . График зависимости $R(\mathbf{k})$ от \mathbf{k} приведен на рис. 18 (стр.76). Из рис. 18 следует, что нарастание амплитуд концентрационных волн происходит быстрее с увеличением расстояния от узла обратной решетки. Оно достигает максимального значения и затем обращается в нуль на границе области спинодальной неустойчивости. В соответствии с этим на ранней стадии спинодального распада типично следующее распределение интенсивности рассеянного излучения: интенсивность увеличивается при удалении от вершины «колокольчика» (рис. 82), в которой расположен узел обратной решетки, достигает максимума и затем убывает, обращаясь в нуль вне «колокольчика». Сгущения интенсивности на периферии диффузных максимумов, наблюдаемые на рис. 80, б и 81, б, по-видимому, подтверждают это заключение.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Асимптотика больших времен в линейной теории спиноподального распада

Рассмотрим асимптотику больших времен в выражении для распределения концентрации при спиноподальном распаде. Из выражения (6.31) следует, что концентрационная неоднородность при спиноподальном распаде может быть представлена в форме

$$\delta c(\mathbf{r}, t) = c(\mathbf{r}) - \bar{c} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{c}(\mathbf{k}, 0) \exp[-tR(\mathbf{k})] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (1.П.1)$$

где суммирование производится по всем точкам квазиконтинуума в первой зоне Бриллюэна. Переходя в (1.П.1) от суммирования к интегрированию по первой зоне Бриллюэна, получим:

$$\delta c(\mathbf{r}, t) = v \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{c}(\mathbf{k}, 0) \exp[-tR(\mathbf{k})] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (1.П.2)$$

где v — объем, приходящийся на один узел решетки. При больших значениях времени t основной вклад в интеграл (1.П.2) дают области, расположенные вблизи минимумов декремента $R(\mathbf{k})$. В области температур $T < T_0$, где T_0 — температура спиноподали, минимумы функции $R(\mathbf{k})$ достигаются в точках $\mathbf{k}_{1\alpha}$ обратного пространства (векторы $\mathbf{k}_{1\alpha}$ образуют звезду $\{\mathbf{k}_1\}$):

$$R(\mathbf{k}_{1\alpha}) = \min R(\mathbf{k}).$$

Как это следует из рис. 18, $\min R(\mathbf{k}) < 0$. Разлагая функцию $R(\mathbf{k})$ в ряд Тейлора вблизи ее минимумов с точностью до квадратичных членов, получим:

$$R(\mathbf{k}) = R(\mathbf{k}_{1\alpha} + \boldsymbol{\tau}) = \min R(\mathbf{k}) + D_{ij}^{\alpha} \tau_i \tau_j, \quad (1.П.3)$$

где $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_{1\alpha}$.

Подставляя (1.П.3) в (1.П.2) и производя интегрирование вблизи всех точек $\mathbf{k}_{1\alpha}$, получим:

$$\delta c(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \frac{v \cdot \tilde{c}(\mathbf{k}_{1\alpha}, 0) \exp(|\min R(\mathbf{k})| t) \exp\left(-\frac{(\hat{D}_{\alpha}^{-1})_{ij} r_i r_j}{4t}\right)}{(2\sqrt{\pi t})^3 \sqrt{|\text{Det } D_{ij}^{\alpha}|}}, \quad (1.П.4)$$

где $(\hat{D}_{\alpha}^{-1})_{ij}$ — тензор, обратный тензору D_{ij}^{α} , $\text{Det } D_{ij}^{\alpha}$ — детерминант, состав-

ленный из компонент тензора D_{ij}^α . В асимптотическом предельном случае при $t \rightarrow \infty$ выражение (1.П.4) упрощается. Оно приобретает вид

$$\delta c(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \tilde{c}(\mathbf{k}_{1\alpha}, t) \exp(i\mathbf{k}_{1\alpha} \mathbf{r}), \quad (1.П.5)$$

где

$$\tilde{c}(\mathbf{k}_{1\alpha}, t) = \frac{v \cdot \tilde{c}(\mathbf{k}_{1\alpha}, 0) \exp(|\min R(\mathbf{k})| t)}{(2 \sqrt{\pi t})^3 \sqrt{|\text{Det } D_{ij}^\alpha|}} \quad (1.П.6)$$

есть амплитуда концентрационной волны, нарастающая во времени по закону $t^{-3/2} \exp(|\min R(\mathbf{k})| t)$.

2. Минимизация свободной энергии по параметрам $\gamma_s(j_s)$

Минимизируя свободную энергию (10.5) по $\gamma_s(j_s)$ и учитывая, что в силу условия нормировки (10.12) внутренняя энергия (10.6) не зависит от $\gamma_s(j_s)$ (см. выражение (10.39)), получим:

$$\delta F = -\kappa T \sum_{\mathbf{R}} \ln \frac{n(\mathbf{R})}{1-n(\mathbf{R})} \cdot \frac{\delta n(\mathbf{R})}{\delta \gamma_s(j_s)} \delta \gamma_s(j_s) = 0, \quad (2.П.1)$$

где $\delta \gamma_s(j_s)$ — вариация коэффициента $\gamma_s(j_s)$.

Из выражения (10.9) следует, что

$$\frac{\delta n(\mathbf{R})}{\delta \gamma_s(j_s)} = \eta_s \gamma_s(j_s) \exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{R}). \quad (2.П.2)$$

Подставляя (2.П.2) в (2.П.1), получим:

$$\sum_{\mathbf{R}} \ln \frac{n(\mathbf{R})}{1-n(\mathbf{R})} \exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{R}) \delta \gamma_s(j_s) = 0. \quad (2.П.3)$$

Так как симметрия функции $\ln \frac{n(\mathbf{R})}{1-n(\mathbf{R})}$ совпадает с симметрией функции $n(\mathbf{R})$, то $\ln \frac{n(\mathbf{R})}{1-n(\mathbf{R})}$ может быть представлена в той же форме (10.9), что и $n(\mathbf{R})$:

$$\ln \frac{n(\mathbf{R})}{1-n(\mathbf{R})} = \tilde{c} + \sum_s \tilde{\eta}_s \tilde{e}_s(\mathbf{R}), \quad (2.П.4)$$

где

$$\tilde{e}_s(\mathbf{R}) = \sum_{j_s} \Gamma_s(j_s) e^{i\mathbf{k}_s \mathbf{R}}, \quad \sum_{j_s} |\Gamma_s(j_s)|^2 = 1,$$

$\tilde{\eta}_s$ и $\Gamma_s(j_s)$ — некоторые эффективные «параметры» дальнего порядка и нормированные коэффициенты Фурье соответственно, зависящие от истинных параметров дальнего порядка η_s и нормированных коэффициентов Фурье $\gamma_s(j_s)$. Подставляя (2.П.4) в (2.П.3) и производя суммирование по \mathbf{R} , получим:

$$\sum_{j_s} \Gamma_s^*(j_s) \delta \gamma_s(j_s) = 0. \quad (2.П.5)$$

Равенство (2.П.5) можно интерпретировать как скалярное произведение многомерных обобщенных векторов $\Gamma_s^* = \{\Gamma_s(1), \Gamma_s(2), \dots\}$ и $\delta\gamma_s = \{\delta\gamma_s(1), \delta\gamma_s(2), \dots\}$. Равенство нулю скалярного произведения ($\Gamma_s^* \delta\gamma_s$) означает ортогональность векторов Γ_s^* и $\delta\gamma_s$.

Так как экстремум свободной энергии ищется при дополнительном условии (10.12), то имеет место тождество:

$$(\gamma_s^*, \delta\gamma_s) = 0, \text{ где } \gamma_s = \{\gamma_s(1), \gamma_s(2), \dots\}. \quad (2.П.6)$$

Равенство (2.П.6) означает, что обобщенные векторы γ_s^* и $\delta\gamma_s$ также ортогональны. Так как вектор $\delta\gamma_s$ может принимать любые значения, оставаясь при этом в гиперплоскости, нормальной к вектору γ_s^* , то равенство (2.П.5)

$$(\Gamma_s^*, \delta\gamma_s) = 0$$

означает, что вектор Γ_s^* ортогонален той же гиперплоскости и, следовательно, коллинеарен вектору γ_s :

$$\Gamma_s = \lambda \gamma_s.$$

Коэффициент пропорциональности λ равен единице, так как $(\Gamma_s^* \Gamma_s) = (\gamma_s^* \gamma_s) = 1$ и правая часть (2.П.4) есть действительная функция. Таким образом, из условия экстремума свободной энергии (2.П.1) следует равенство

$$\Gamma_s = \gamma_s, \text{ или } \Gamma_s(j_s) = \gamma_s(j_s). \quad (2.П.7)$$

Следовательно, мы можем переписать равенство (2.П.3) в виде

$$\ln \frac{n(\mathbf{R})}{1-n(\mathbf{R})} = \bar{c} + \sum_s \tilde{\eta}_s(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_s, \dots; \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_s, \dots) \varepsilon_s(\mathbf{R}). \quad (2.П.8)$$

Разлагая коэффициент $\tilde{\eta}_s(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_s, \dots; \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_s, \dots)$ в ряд по параметрам дальнего порядка $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_s, \dots$, выделим из (2.П.8) слагаемое, пропорциональное η_s^3 . Это слагаемое имеет вид

$$\eta_s^3 a(\gamma_s) \varepsilon_s(\mathbf{R}) = \eta_s^3 a(\gamma_s) \sum_{j_s} \gamma_s(j_s) e^{ik_j s \mathbf{R}}, \quad (2.П.9)$$

где $a(\gamma_s)$ — коэффициент разложения. С другой стороны, это же слагаемое можно получить, возводя в куб функцию $\eta_s \varepsilon_s(\mathbf{R})$ и выделяя из него члены, пропорциональные экспонентам $\exp(ik_j s \mathbf{R})$. Оно, если принять во внимание условие нормировки (10.12), может быть представлено в форме

$$\eta_s^3 \sum_{j_s} \left[1 - \frac{1}{2} |\gamma_s(j_s)|^2 \right] \gamma_s(j_s) e^{ik_j s \mathbf{R}}. \quad (2.П.10)$$

Для того чтобы выражение (2.П.10) могло принять форму (2.П.9), следующую из условия минимума F , необходимо, чтобы все модули отличных от нуля коэффициентов $\gamma(\mathbf{k}_{j_s})$, принадлежащих к каждой звезде s , были бы равны друг другу.

Чтобы найти фазовые множители $\exp[i\psi_s(j_s)]$ коэффициентов $\gamma_s(j_s)$, удобно выделить из (2.П.8) слагаемое, пропорциональное η_s^{m+1} , где m —

наименьшее возможное натуральное число, на которое надо умножить любой вектор звезды $\{\mathbf{k}_{j_s}\}$, чтобы получить умноженный на 2π вектор обратной решетки неупорядоченной фазы. Это слагаемое имеет вид

$$\eta_s^{m+1} a_{m+1}(\gamma_s) \mathbf{e}_s(\mathbf{R}). \quad (2.П.11)$$

С другой стороны, это же слагаемое можно получить, возводя в степень $m + 1$ функцию $\eta_s \mathbf{e}_s(\mathbf{R})$ и выделяя из $\eta_s^{m+1} [\mathbf{e}_s(\mathbf{R})]^{m+1}$ члены, пропорциональные экспонентам $\exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{R})$. Последняя процедура, если учесть полученный выше результат, что $|\gamma_s(1)| = |\gamma_s(2)| = \dots = |\gamma_s|$ и, следовательно, $\gamma_s(j_s) = |\gamma_s| e^{i\psi_s(j_s)}$, дает:

$$\eta_s^{m+1} \sum_{j_s} [\alpha + \beta e^{im\psi_s(j_s)}] \gamma_s(j_s) e^{i\mathbf{k}_{j_s} \mathbf{R}}. \quad (2.П.12)$$

Выражение (2.П.12) совпадает с выражением (2.П.11) лишь в том случае, если

$$\psi_s(j_s) = \pi l_s / m \quad (l_s = 0, 1, \dots, 2m - 1). \quad (2.П.13)$$

Таким образом, коэффициенты $\gamma_s(j_s) = |\gamma_s| e^{i\pi l_s / m}$ в выражении (10.9) представляют собой константы, которые в пределах однофазной области не зависят от термодинамических параметров системы — температуры, состава, давления. Изменения коэффициентов $\gamma_s(j_s)$ могут происходить только скачком на границах однофазной области. При этом каждое такое изменение приводит к изменению кристаллографической симметрии фазы.

В заключение отметим, что все рассуждения настоящего приложения проводились в рамках модели самосогласованного поля. Следует, однако, иметь в виду, что все результаты оказываются справедливыми и в общем случае, так как при их выводе, по существу, использовались только соображения симметрии. В этом можно убедиться, если провести те же рассуждения по отношению к функции $\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{R})}$, что и по отношению к функции $\frac{n(\mathbf{R})}{1 - n(\mathbf{R})}$.

3. Энергия внутренних напряжений ΔE в асимптотическом случае тонких пластинчатых включений

Энергия внутренних напряжений ΔE , создаваемых пластинчатым включением, имеет вид

$$\Delta E = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{k}_z}{2\pi} \frac{4 \sin^2(k_z D/2)}{k_z^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} \Delta B(\mathbf{n}) \int_{\mathcal{S}} d^2\rho \int_{\mathcal{S}} d^2\rho' e^{i\tau(\rho - \rho')}, \quad (3.П.1)$$

где k_z — проекция вектора \mathbf{k} на направление нормали к плоскости габитуса \mathbf{n}_0 , τ — проекция вектора \mathbf{k} на плоскость габитуса ($\mathbf{k} = (\tau, k_z)$), ρ — радиус-вектор в плоскости габитуса, интегрирование по ρ производится по площади в пределах замкнутого контура $y = y(x)$, состоящего из двух ветвей $y_+(x)$ и $y_-(x)$ (см. рис. 40), $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$, D — толщина включения.

Как отмечалось в § 21, интегрирование по \mathbf{k} в (3.П.1), по существу, производится в пределах длинного и узкого стержня в \mathbf{k} -пространстве, перпендикулярного к плоскости габитуса. Характерная длина этого стержня имеет

порядок $\Delta k \sim 2\pi/D$, толщина $\Delta\tau \sim 2\pi/L$, где L — характерный размер включения в плоскости габитуса, а отношение толщины к длине

$$\frac{\Delta k_z}{\Delta\tau} \sim \frac{D}{L} \ll 1.$$

Таким образом, при интегрировании по \mathbf{k} основной вклад в величину ΔE вносит интегрирование по области, в которой вектор \mathbf{k} и, следовательно, вектор $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ слабо отклоняется от направления единичного вектора нормали к плоскости габитуса \mathbf{n}_0 . Поэтому функцию $\Delta B(\mathbf{n})$ можно заменить первым не исчезающим членом разложения в ряд по малым отклонениям $\delta\mathbf{n}$ вектора \mathbf{n} от вектора \mathbf{n}_0 :

$$\Delta B(\mathbf{n}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 B(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0} \delta n_i \delta n_j, \quad (3.П.2)$$

где $\delta\mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}_0$.

Нулевой член разложения $\Delta B(\mathbf{n})$ равен нулю в силу определения $\Delta B(\mathbf{n}_0) = 0$. Первый член разложения также равен нулю, так как при $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$ функция $\Delta B(\mathbf{n})$ имеет минимум. Варьируя тождество $(\mathbf{n}_0 \mathbf{n}_0) = 1$, получим условие

$$(\mathbf{n}_0 \delta\mathbf{n}) = 0, \quad (3.П.3)$$

показывающее, что вектор $\delta\mathbf{n}$ лежит в плоскости габитуса, ортогональной к вектору \mathbf{n}_0 . Вектор $\delta\mathbf{n}$ можно представить в виде

$$\delta\mathbf{n} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{k} = \frac{\boldsymbol{\tau}}{\sqrt{k_z^2 + \tau^2}}. \quad (3.П.4)$$

Подставляя (3.П.4) в (3.П.2), получим:

$$\Delta B(\mathbf{n}) = \beta_{xx}(\mathbf{n}_0) \frac{\tau_x^2}{k_z^2 + \tau^2} + 2\beta_{xy}(\mathbf{n}_0) \frac{\tau_x \tau_y}{k_z^2 + \tau^2} + \beta_{yy}(\mathbf{n}_0) \frac{\tau_y^2}{k_z^2 + \tau^2}, \quad (3.П.5)$$

где

$$\beta_{ij}(\mathbf{n}_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Delta B(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0}, \quad \boldsymbol{\tau} = (\tau_x, \tau_y),$$

τ_x, τ_y — декартовы координаты вектора $\boldsymbol{\tau}$ в плоскости габитуса. Выбирая систему координат в плоскости габитуса таким образом, чтобы оси координат совпадали с главными осями тензора $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$, упростим выражение (3.П.5):

$$\Delta B(\mathbf{n}) = \beta_1 \frac{\tau_x^2}{k_z^2 + \tau^2} + \beta_2 \frac{\tau_y^2}{k_z^2 + \tau^2}, \quad (3.П.6)$$

где β_1 и β_2 — главные значения тензора $\beta_{ij}(\mathbf{n}_0)$.

Следует подчеркнуть, что в области малых k_z ($|k_z| < \frac{2\pi}{L} \alpha_0$, где α_0 — некоторое число, большее единицы) вектор \mathbf{n} существенно отклоняется от направления вектора \mathbf{n}_0 , так как угол отклонения имеет порядок $\Delta\tau/k_z \sim \sim 2\pi/Lk_z$. Для того чтобы аккуратно учесть этот эффект при вычислении интеграла (3.П.1), произведем следующую процедуру: исключим из интеграла (3.П.1) область

$$-\frac{2\pi}{L} \alpha_0 \leq k_z \leq \frac{2\pi}{L} \alpha_0,$$

а уже затем устремим эту область к нулю, устремляя к бесконечности размер L и сохраняя неизменным размер D , т. е. совершим предельный переход $D/L \rightarrow 0$. Эта процедура позволяет найти асимптотическое выражение для упругой энергии ΔE :

$$\Delta E \rightarrow \int_{2\pi\alpha_0/L}^{\infty} \frac{4 \sin^2(k_z D/2)}{k_z^2} \frac{dk_z}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} \Delta B(\mathbf{n}) \int_S d^2\rho \int_S d^2\rho' e^{-i\tau(\rho-\rho')}. \quad (3.П.7)$$

Подставляя (3.П.6) в (3.П.7), получим:

$$\Delta E \rightarrow \int_{2\pi\alpha_0/L}^{\infty} \frac{4 \sin^2(k_z D/2)}{k_z^2} \frac{dk_z}{2\pi} [I_1(k_z) + I_2(k_z)]; \quad (3.П.8)$$

$$I_1(k_z) = \beta_2 \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau_x d\tau_y}{(2\pi)^2} \frac{\tau_y^2}{k_z^2 + \tau_x^2 + \tau_y^2} \iint_S dx dy \iint_S dx' dy' \exp[-i\tau_x(x-x') - i\tau_y(y-y')], \quad (3.П.9)$$

$$I_2(k_z) = \beta_1 \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau_x d\tau_y}{(2\pi)^2} \frac{\tau_x^2}{k_z^2 + \tau_x^2 + \tau_y^2} \iint_S dx dy \iint_S dx' dy' \exp[-i\tau_x(x-x') - i\tau_y(y-y')] \quad (3.П.10)$$

$(d^2\rho = dx dy, d^2\rho' = dx' dy', \rho = (x, y)).$

Вычисление интегралов должно производиться при условии $D/L \ll 1$. Рассмотрим подробнее вычисление интеграла (3.П.9). Первоначально в (3.П.9) произведем интегрирование по τ_x . Это дает:

$$I_1(k_z) = \frac{\beta_2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau_y}{2\pi} \frac{\tau_y^2}{\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2}} \iint_S dx dy \iint_S dx' dy' \exp[-\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2} |x-x'| - i\tau_y(y-y')]. \quad (3.П.11)$$

Интегрирование (3.П.11) по y и y' в пределах от $y_-(x)$ до $y_+(x)$ дает (см. рис. 40):

$$I_1(k_z) = \frac{\beta_2}{2} \int \frac{d\tau_y}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2}} \int dx \int dx' \exp\{-\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2} |x-x'| \} \times \\ \times (\exp\{-i\tau_y y_+(x)\} - \exp\{-i\tau_y y_-(x)\}) (\exp\{i\tau_y y_+(x')\} - \exp\{i\tau_y y_-(x')\}). \quad (3.П.12)$$

Заменяя область интегрирования (x, x') на область (ξ, x) , где $\xi = x' - x$, перепишем (3.П.12) в форме

$$I_1(k_z) = \frac{\beta_2}{2} \int \frac{d\tau_y}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2}} \int dx \int d\xi \exp\{-\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2} |\xi| \} \times \\ \times (\exp\{-i\tau_y y_+(x)\} - \exp\{-i\tau_y y_-(x)\}) (\exp\{i\tau_y y_+(x+\xi)\} - \exp\{i\tau_y y_-(x+\xi)\}). \quad (3.П.13)$$

Так как

$$\sqrt{k_z^2 + \tau^2} \sim \sqrt{\frac{1}{D^2} + \frac{1}{L^2}} \sim \frac{1}{D},$$

то наличие экспоненциального множителя $\exp(-\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2} |\xi|) \sim \exp\left(-\frac{|\xi|}{D}\right)$ в подынтегральной функции позволяет распространить пределы интегрирования по ξ , имеющие порядок L , от минус до плюс бесконечности. Так как интервал значений ξ , дающий вклад в интеграл (3.П.13), имеет порядок D , то разности $y_+(x + \xi) - y_+(x)$ и $y_-(x + \xi) - y_-(x)$ можно заменить первыми не исчезающими членами их разложения по ξ :

$$y_{\pm}(x + \xi) - y_{\pm}(x) \approx \frac{dy_{\pm}}{dx} \xi. \quad (3.П.14)$$

Точность этой замены имеет порядок

$$\frac{d^2y}{dx^2} \xi^2 / \frac{dy}{dx} \xi.$$

Так как

$$\xi \sim D, \quad \frac{dy}{dx} \sim 1, \quad \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{[1 + (dy/dx)^2]^{3/2}}{R_c} \sim \frac{1}{R_c} \sim \frac{1}{L},$$

где R_c — радиус кривизны кривой $y = y(x)$, то

$$\frac{d^2y}{dx^2} \xi^2 / \frac{dy}{dx} \xi \sim \frac{D}{L} \ll 1. \quad (3.П.15)$$

Таким образом, представление (3.П.14) справедливо с точностью до величин порядка $D/L \ll 1$.

Подставляя (3.П.14) в (3.П.13), перепишем последнюю в форме

$$I_1(k_z) = \frac{\beta_2}{2} \int dx \int \frac{d\tau_y}{2\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2}} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\{-\sqrt{k_z^2 + \tau_y^2} |\xi|\} \left\{ \exp\left[i\tau_y \frac{dy_+}{dx} \xi\right] + \right. \\ \left. + \exp\left[i\tau_y \frac{dy_-}{dx} \xi\right] - 2 \cos \tau_y [y_+(x) - y_-(x)] \right\}. \quad (3.П.16)$$

В аргументе косинуса в (3.П.16) мы пренебрегли слагаемыми вида $\frac{dy}{dx} \xi \sim D$ по сравнению со слагаемыми $y_+(x) - y_-(x) \sim L$. Точность этой процедуры также имеет порядок $D/L \ll 1$. Интегрируя (3.П.16) по ξ , получим:

$$I_1(k_z) = \frac{\beta_2}{2} \int dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau_y}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\left[k_z^2 + \tau_y^2 \left[1 + \left(\frac{dy_+}{dx} \right)^2 \right] \right]} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\left[k_z^2 + \tau_y^2 \left[1 + \left(\frac{dy_-}{dx} \right)^2 \right] \right]} - \frac{4 \cos \tau_y [y_+(x) - y_-(x)]}{k_z^2 + \tau_y^2} \right\}. \quad (3.П.17)$$

Интегрируя выражение (3.П.17) по τ_y , имеем:

$$I_1(k_z) = \frac{\beta_2}{2 |k_z|} \int dx \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy_+(x)}{dx} \right)^2}} + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy_-(x)}{dx} \right)^2}} \right] = \\ = \frac{\beta_2}{2 |k_z|} \oint_{y=y(x)} \frac{dx}{\sqrt{1 + (dy/dx)^2}} = \frac{\beta_2}{2 |k_z|} \oint_{y=y(x)} \frac{dl}{1 + (dy/dx)^2}, \quad (3.П.18)$$

где $dl = \sqrt{dx^2 + dy^2} = \sqrt{1 + (dy/dx)^2} dx$ есть элемент длины кривой $y = y(x)$. Интегрирование в (3.П.18) производится по замкнутому контуру $y = y(x)$. В выражении (3.П.18) опущен интеграл по τ_y от третьего слагаемого в фигурных скобках в (3.П.17). Этот интеграл равен

$$\frac{2}{|k_z|} \exp\{-|k_z| [y_+(x) - y_-(x)]\}$$

и имеет порядок $D \exp(-L/D)$, т. е. представляет собой экспоненциально малую величину по большому параметру $L/D \gg 1$. Аналогичным образом вычисляется интеграл $I_2(k_z)$. Он равен

$$I_2(k_z) = \frac{\beta_1}{2|k_z|} \oint \frac{dy}{\sqrt{1 + (dy/dx)^2}} = \frac{\beta_1}{2|k_z|} \oint \frac{dl (dy/dx)^2}{1 + (dy/dx)^2}. \quad (3.П.19)$$

Подставляя (3.П.18) и (3.П.19) в (3.П.8), получим:

$$\Delta E \rightarrow \oint \left\{ \beta_1 \left[\frac{1}{\sqrt{1 + (dy/dx)^2}} \right] + \beta_2 \left[\frac{-dy/dx}{\sqrt{1 + (dy/dx)^2}} \right]^2 \right\} dl \times \\ \times \frac{1}{2} \int_{2\pi\alpha_0/L}^{\pi} \frac{4 \sin^2(k_z D/2)}{k_z^3} \cdot \frac{dk_z}{2\pi}. \quad (3.П.20)$$

При $D/L \rightarrow 0$ асимптотическое значение интеграла по k_z в (3.П.20) равно $\frac{D^2}{4\pi} \ln \frac{L}{D}$ и не зависит от величины константы α_0 . Таким образом, выражение (3.П.20) можно переписать в форме

$$\Delta E = \oint_{y=y(x)} \delta(m) dl_m, \quad \text{где } \delta(m) = (\beta_1 m_x^2 + \beta_2 m_y^2) \frac{D^2 \ln(L/D)}{4\pi}; \quad (3.П.21)$$

$m_x = \frac{1}{\sqrt{1 + (dy/dx)^2}}$, $m_y = \frac{-(dy/dx)}{\sqrt{1 + (dy/dx)^2}}$ есть компоненты единичного вектора нормали \mathbf{m} к кривой $y = y(x)$. В диагональном представлении величина $\delta(m)$ имеет вид билинейной формы:

$$\delta(m) = \frac{D^2 \ln(L/D)}{4\pi} \beta_{ij} m_i m_j. \quad (3.П.22)$$

4. Вычисление энергии ΔE для одномерной модулированной структуры

Рассмотрим комплекс, имеющий форму цилиндра, ось которого направлена вдоль оси [001] матричного кристалла, а сечение плоскостью (001), перпендикулярное к оси цилиндра, имеет произвольную форму. Пусть объем комплекса полностью заполнен чередующимися пластинчатыми включениями двух выделяющихся фаз, а сами пластины расположены перпендикулярно к оси цилиндра [001]. Полагаем, что полное число включений N и объемная доля γ первой фазы заданы.

Введем функцию формы p -й фазы $\tilde{\Theta}_p(\mathbf{r})$, равную единице, если радиус-вектор \mathbf{r} попадает внутрь материала, занятого p -й фазой, и нулю в противоположном случае. Для рассматриваемого случая, когда комплекс состоит из двух фаз, индекс p принимает два значения: 1 и 2.

Так как все пластинчатые включения ограничены цилиндрическими боковыми поверхностями комплекса, то поверхности всех пластинчатых включений, ограниченные плоскостями (001), имеют одинаковую форму и равные площади. Последнее позволяет записать фурье-компоненту функции формы $\Theta_p(\mathbf{r})$ в виде произведения двух фурье-компонент: $S(\tau)$ — функции формы площади поперечного сечения комплекса плоскостью (001) (функции формы поверхности пластин) и $\varphi_p(k_z)$ — функции формы в направлении оси цилиндра [001]. При этом

$$\Theta_p(\mathbf{k}) = S(\tau) \varphi_p(k_z), \quad (4.П.1)$$

где

$$\Theta_p(\mathbf{k}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Theta}_p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r,$$

$\mathbf{k} = (\tau, k_z)$, τ — составляющая вектора \mathbf{k} на плоскость (001), k_z — компонента вектора \mathbf{k} на направление [001];

$$S(\tau) = \iint_{-\infty}^{\infty} \tilde{S}(\rho) e^{-i\tau\rho} d^2\rho,$$

ρ — составляющая радиуса-вектора \mathbf{r} на плоскость (001); $\tilde{S}(\rho)$ — функция формы сечения комплекса, равная единице, если вектор ρ находится в пределах сечения комплекса, и нулю в противоположном случае;

$$\varphi_p(k_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varphi}_p(z) e^{-ik_z z} dz;$$

z — компонента радиуса-вектора \mathbf{r} на направление оси [001]; $\tilde{\varphi}_p(z)$ — функция формы, равная единице, если координата z отвечает точке \mathbf{r} , находящейся внутри включения p -й фазы, и нулю в противоположном случае.

Так как обе равновесные фазы целиком заполняют комплекс, то оказывается справедливым тождество

$$\varphi_1(k_z) + \varphi_2(k_z) = \varphi(k_z),$$

где $\varphi(k_z)$ — фурье-компонента функции формы всего комплекса по координате z . Во всех точках обратного пространства, в которых $k_z L_z \gg 1$ (L_z — размер комплекса в направлении оси цилиндра [001]), можно полагать, что

$$\varphi_1(k_z) + \varphi_2(k_z) = 0. \quad (4.П.2)$$

Используя (4.П.2), можно записать функцию $\tilde{\tau}(\mathbf{k})$, входящую в (29.18), в виде

$$\tilde{c}(\mathbf{k}) = [c_1^0 \varphi_1(k_z) + c_2^0 \varphi_2(k_z)] S(\tau) = (c_1^0 - c_2^0) \varphi_1(k_z) S(\tau). \quad (4.П.3)$$

Подставляя (4.П.3) в (29.18), получим:

$$\Delta E = \frac{1}{2} 3Ku_0^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 \int \Delta L \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) |\varphi_1(k_z)|^2 |S(\tau)|^2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (4.П.4)$$

Пусть пластинчатые включения в комплексе образуют одномерное периодическое распределение. Элементарная ячейка такого распределения (тран-

сляционный мотив) в общем случае состоит из произвольного числа параллельных друг другу включений, каждое из которых имеет произвольную толщину. Эти предположения не ограничивают общности постановки задачи, так как аперодическое распределение является частным случаем периодического распределения, если период последнего стремится к бесконечности. Функцию $\varphi_1(k_z)$ можно представить в виде

$$\varphi_1(k_z) = \varphi_1^0(k_z) \sum_{n=-L_z/2a}^{L_z/2a} \exp(-ik_z an) = \varphi_1^0(k_z) \frac{\sin(k_z L_z/2)}{\sin(k_z a/2)}, \quad (4.П.5)$$

где

$$\varphi_1^0(k_z) = \int_{-a/2}^{a/2} \tilde{\varphi}_1^0(z) e^{-ik_z z} dz \quad (4.П.6)$$

есть фурье-образ функции формы $\tilde{\varphi}_1^0(z)$ одной элементарной ячейки ($\tilde{\varphi}_1^0(z)$ равно единице, если координата z отвечает точке, находящейся внутри включения первой фазы, и нулю в противоположном случае).

Периодическая функция $\frac{\sin(k_z L_z/2)}{\sin(k_z a/2)}$ имеет резкие максимумы вблизи узлов «обратной решетки» $k_{zm} = 2\pi m/a$ ($m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\infty$). Ширина этих максимумов имеет порядок $\Delta k_z \sim 2\pi/L_z$, высота — порядок L_z/a . Наоборот, функция $\varphi_1^0(k_z)$ плавно зависит от своего аргумента. Поэтому, воспользовавшись свойствами функции $\frac{\sin(k_z L_z/2)}{\sin(k_z a/2)}$, можно представить интеграл (4.П.4) в форме

$$\begin{aligned} \Delta E = & \frac{1}{2} 3Ku_0^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left| \varphi_1^0 \left(\frac{2\pi m}{a} \right) \right|^2 \times \\ & \times \int \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} \Delta L \left(\frac{\tau}{\sqrt{(2\pi m/a)^2 + \tau^2}}, \frac{2\pi m/a}{\sqrt{(2\pi m/a)^2 + \tau^2}} \right) \times \\ & \times |S(\tau)|^2 \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{2\pi} \left| \frac{\sin(k_z L_z/2)}{\sin(k_z a/2)} \right|^2. \quad (4.П.7) \end{aligned}$$

Представление (4.П.7) справедливо с точностью до малых величин $a/L_z \ll 1$. Так как

$$\int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{2\pi} \left| \frac{\sin(k_z L_z/2)}{\sin(k_z a/2)} \right|^2 = \frac{L_z}{a^2}, \quad (4.П.8)$$

то выражение (4.П.7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \Delta E = & \frac{1}{2} 3Ku_0^2 (c_1^0 - c_2^0)^2 \frac{L_z}{a^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left| \varphi_1^0 \left(\frac{2\pi m}{a} \right) \right|^2 \times \\ & \times \int \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} \Delta L \left(\frac{\tau}{\sqrt{(2\pi m/a)^2 + \tau^2}} \right) |S(\tau)|^2. \quad (4.П.9) \end{aligned}$$

Если $a/L_x \ll 1$, где L_x — размер комплекса в плоскости (x, y) , то

$$\Delta L \left(\frac{\tau}{\sqrt{(2\pi m/a)^2 + \tau^2}} \right) \approx A_0 \frac{\tau^2}{(2\pi m/a)^2 + \tau^2}, \quad \text{где } A_0 = \frac{3K(c_{11} - c_{12})}{c_{11}^2} |\Delta|. \quad (4.П.10)$$

Используя (4.П.10), можно представить интеграл в правой части (4.П.9) в виде

$$I \left(\frac{2\pi m}{a} \right) = A_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\tau}{(2\pi)^2} \frac{\tau^2}{(2\pi m/a)^2 + \tau^2} |S(\tau)|^2. \quad (4.П.11)$$

Интеграл вида (4.П.11) вычислен в Приложении 3 (см. (3.П.18) и (3.П.19)). Он равен

$$I \left(\frac{2\pi m}{a} \right) = \frac{A_0}{2} \oint_{\mathcal{P}} dl \cdot \frac{1}{|2\pi m/a|} = \frac{A_0}{2} \cdot \frac{P}{|2\pi m/a|}, \quad (4.П.12)$$

где P — периметр комплекса в плоскости (x, y) , dl — элемент длины кривой, охватывающей комплекс по периметру в плоскости (x, y) . Подставляя (4.П.12) в (4.П.9), получим:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \cdot \frac{3Kv_0^2(c_1^0 - c_2^0)^2}{4\pi} \frac{L_z P A_0}{a} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left| \varphi_1^0 \left(\frac{2\pi m}{a} \right) \right|^2 \cdot \frac{1}{|m|}. \quad (4.П.13)$$

Из определения (4.П.7) функции $\varphi_1^0(2\pi m/a)$ следует, что

$$\varphi_1^0 \left(\frac{2\pi m}{a} \right) = a \sum_{j=1}^{\nu} \frac{\sin(\pi d_j/a) m}{\pi m} \exp \left(i \frac{2\pi}{a} b_j m \right), \quad (4.П.14)$$

где d_j — толщина j -го включения первой фазы в элементарной ячейке распределения, ν — число включений первой фазы в элементарной ячейке, b_j — координата по оси z центра тяжести j -го включения в элементарной ячейке.

Для того чтобы найти оптимальное распределение пластинчатых включений в элементарной ячейке, необходимо исследовать на минимум выражение (4.П.14) при дополнительном условии, что суммарная толщина включений первой фазы есть постоянная величина, равная $L_z \gamma$. Последнее условие есть выражение того факта, что объемная доля включений первой фазы задана и не может варьироваться при изменении толщины включений. Соответствующая вариационная процедура дает:

$$b_j = \frac{a}{\nu} j, \quad \text{где } j = 0, 1, 2, \dots, \nu - 1; \quad d_j = d_1 = a\gamma = \text{const.} \quad (4.П.15)$$

Из (4.П.15) следует, что величина ΔE принимает минимальное значение, если пластинчатые включения первой фазы имеют одинаковую толщину и расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. Промежутки между этими пластинами заполнены второй фазой (см. рис. 54). Так как число включений первой фазы задано и равно N , то период полученного одномерного распределения a_0 определяется равенством $a_0 = L_z/N$. Элементарная ячейка такого распределения, по существу, становится в ν раз меньше, чем элементарная ячейка исходного распределения ($a_0 = a/\nu$). Она состоит из двух включений: первой фазы, толщина которой равна $a_0 \gamma$, и второй фазы, толщина

которой равна $a_0(1 - \gamma)$. Вместо переменной величины N более удобно теперь рассматривать однозначно связанную с N величину периода a_0 . Полученное распределение, таким образом, характеризуется величинами $\nu = 1$, $a = a_0$ и $d_j = \gamma a_0$. Используя эти характеристики в (4.П.14) и подставляя (4.П.14) в (4.П.13), получим:

$$\Delta E = \frac{3Ku_0^2(c_1^0 - c_2^0)^2}{8\pi} SA_0 a_0 \alpha(\gamma), \quad (4.П.16)$$

где

$$\alpha(\gamma) = \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} \sin^2 \pi \gamma m, \quad (4.П.17)$$

а $S = PL_{\mathbf{z}}$ есть площадь цилиндрической поверхности комплекса. Используя метод Пуассона, можно найти интегральное представление суммы (4.П.17):

$$\begin{aligned} \alpha(\gamma) &= 4 \int_0^{\gamma} (\gamma - \xi) [-\ln 2 |\sin \pi \xi|] d\xi = \\ &= 4\gamma^2 \int_0^1 (1 - t) [-\ln 2 |\sin \pi \gamma t|] dt. \end{aligned} \quad (4.П.18)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. Tamman*, *Z. anorg. Chem.* **107**, 1 (1919).
2. *E. Bein*, *Trans. AIME* **68**, 625 (1923).
3. *C. H. Johansson, J. O. Linde*, *Ann. Phys.* **78**, 439 (1925).
4. *K. H. Jack*, *Proc. Roy. Soc. A195*, 34 (1948).
5. *K. H. Jack*, *Proc. Roy. Soc. A208*, 216 (1951).
6. *М. П. Усиков, А. Г. Хачатурян*, *Кристаллография* **13**, 1045 (1968).
7. *N. Terao*, *Japan J. Appl. Phys.* **4**, 353 (1965).
8. *М. П. Арбузов, В. Г. Тан, Б. В. Хаенко*, *Кристаллография* **15**, 196 (1970).
9. *В. А. Соменков*, Диссертация, МИФИ, М., 1968.
10. *В. А. Соменков, И. Р. Энтин, А. Ю. Червяков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков*, *ФТТ* **13**, 2595 (1971).
11. *В. Ф. Петрунин, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков*, *Кристаллография* **15**, 171 (1970).
12. *В. Ф. Петрунин, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Черткова, А. С. Боровик*, *ФММ* **29**, 530 (1970).
13. *В. А. Соменков, А. Ю. Червяков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков*, *Кристаллография* **17**, 323 (1972).
14. *А. Ю. Червяков, И. Р. Энтин, А. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков*, *ФТТ* **13**, 2587 (1971).
15. *Р. Джеймс*, *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*, ИЛ, М., 1950.
16. *А. Гилье*, *Рентгенография кристаллов*, М., 1964.
17. *А. И. Китайгородский*, *Рентгеноструктурный анализ*, Гостехиздат, М., 1950.
18. *М. А. Кривоглаз*, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, изд-во «Наука», М., 1967.
19. *М. А. Кривоглаз*, *ЖЭТФ* **32**, 1368 (1957).
20. *Л. Д. Ландау*, *Sov. Phys.* **11**, 26, 545 (1937).
21. *Е. М. Лифшиц*, *ЖЭТФ* **11**, 255 (1941).
22. *Е. М. Лифшиц*, *ЖЭТФ* **11**, 269 (1941).
23. *В. Л. Инденбом*, *Изв. АН СССР, серия физ.* **24**, 1180 (1960).
24. *И. Е. Дзялошинский*, *ЖЭТФ* **47**, 336 (1964).
25. *И. Е. Дзялошинский*, *ЖЭТФ* **47**, 992 (1964).
26. *Л. Д. Ландау*, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937).
27. *А. Г. Хачатурян*, *Кристаллография* **10**, 303 (1965).
28. *А. П. Комар, Н. Н. Буйнов*, *ЖЭТФ* **17**, 555 (1947).
29. *Н. В. Агеев, Д. Н. Шойхет*, *Ann. d. Physik* **23**, 90 (1935).
30. *P. S. Swann, W. R. Duff, R. M. Fisher*, *Metall Trans.* **3**, 403 (1972).
31. *J. W. Cahn, J. E. Hillard*, *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
32. *J. W. Cahn*, *Acta Met.* **9**, 795 (1961).
33. *J. W. Cahn*, *Acta Met.* **10**, 179 (1962).
34. *J. W. Cahn*, *Trans. AIME* **242**, 166 (1968).
35. *L. S. Ornstein, F. Zernicke*, *Proc. Amst. Acad. Sci.* **17**, 793 (1914); **18**, 1520 (1916).
36. *L. S. Ornstein, F. Zernicke*, *Phys. Z.* **19**, 134 (1918).
37. *L. S. Ornstein, F. Zernicke*, *Phys. Z.* **27**, 761 (1926).

38. А. Г. Хачатурян, ФТТ 9, 2595 (1967).
39. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 40, 1812 (1961).
40. Чандрасекар, Стохастические процессы в физике и астрономии, ИЛ, М., 1949.
41. М. Volmer, H. A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1925).
42. R. Becker, W. Döring, Ann. d. Phys. 24, 719 (1935).
43. G. Borelius, Trans. AIME 191, 477 (1951).
44. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, Физматгиз, М., 1963.
45. А. А. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян, Т. С. Плаксина, ФТТ 10, 2149 (1968).
46. А. Г. Хачатурян, Р. А. Сурис, Кристаллография 13, 83 (1968).
47. R. Kronig, W. Penney, Proc. Roy. Soc. A130, 499 (1931).
48. У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.
49. W. A. Harrison, Solid State Physics (edited by F. D. Turnbull, H. Ehrenreich) 24, № 4 (1970).
50. E. Ising, Z. Phys. 31, 253 (1925).
51. H. A. Kramers, G. H. Wannier, Phys. Rev. 60, 252 (1941).
52. L. Onsager, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
53. V. Gorsky, Z. Phys. 50, 64 (1928).
54. W. L. Bragg, E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A145, 699 (1934).
55. W. L. Bragg, E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A152, 231 (1935).
56. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. A148, 304 (1935).
57. R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge, University Press, 1939.
58. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. A150, 552 (1935).
59. R. Peierls, Proc. Roy. Soc. A154, 207 (1936).
60. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 6, 70 (1938).
61. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, М., 1958.
62. S. Matsuda, J. Phys. Soc. Japan 6, 131 (1951).
63. И. Л. Аптекер, ДАН СССР 130, 562 (1960).
64. В. В. Гейченко, А. А. Смирнов, сб. «Вопросы физики металлов и металловедения», т. II, стр. 36, Киев, 1960.
65. P. S. Rudman, Acta Met. 8, 321 (1960).
66. И. Л. Аптекер, ФММ 12, 197 (1961).
67. В. В. Гейченко, В. М. Даниленко, А. А. Смирнов, ФММ 13, 321 (1962).
68. В. В. Гейченко, В. И. Рыжков, Укр. физ. журнал 8, 1223 (1963).
69. А. Г. Хачатурян, ФММ 13, 493 (1962).
70. А. Г. Хачатурян, ФТТ 5, 26 (1963).
71. А. Г. Хачатурян, ФТТ 5, 750 (1963).
72. А. Г. Хачатурян, сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», т. 8, стр. 373, Металлургиздат, М., 1964.
73. А. Г. Хачатурян, ЖЭТФ 63, 1421 (1972).
74. А. Г. Хачатурян, Phys. Stat. Sol. (b), 60, 9 (1973).
75. Р. А. Сурис, ФТТ 4, 1154 (1962).
76. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 51, 361 (1966).
77. А. Г. Хачатурян, ФТТ 5, 15 (1963).
78. R. E. Villagrana, G. Thomas, Phys. Stat. Sol. 9, 499 (1965).
79. D. Potter, G. Alstetter, Acta Met. 19, 881 (1971).
80. А. Г. Хачатурян, ФТТ 6, 684 (1964).
81. Internationale Tabellen für Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. I, 1935.
82. N. Terao, J. Phys. Soc. Japan 15, 227 (1960).
83. В. Г. Зубков, А. Г. Дубровская, В. В. Гельд, В. А. Цхай, Ю. А. Дорофеев, ДАН СССР 194, 874 (1969).
84. А. Г. Хачатурян, Т. А. Онисимоза, ФММ 26, 973 (1968).
85. A. Schneider, V. Esch, Z. Electrochem. 50, 230 (1944).
86. У. С. Танг, Acta Cryst. 4, 377 (1951).
87. G. Brauer, Z. anorg. Chem. 242, 1 (1939).
88. W. B. Pearson, W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals 70, 641 (1952).

89. Г. В. Курдюмов, А. В. Сулязов, М. П. Усиков, ДАН СССР 195, 595 (1970).
90. А. Ю. Червяков, В. А. Соменков, Я. С. Уманский, С. Ш. Шильштейн, В. П. Янчур, Изв. вузов, цветная металлургия 5, 140 (1971).
91. V. A. Somenkov, «Structure of Hydrides». Ber. Bunsenges Physik. Chem. 76, 734 (1972).
92. W. E. Wallace, J. Chem. Phys. 35, 2157 (1961).
93. В. А. Соменков, А. В. Гурская, М. Г. Земляной, М. Е. Кост, Н. А. Черноплеков, А. А. Чертков, ФТТ 10, 2697 (1968).
94. В. А. Соменков, А. В. Гурская, М. Г. Земляной, М. Е. Кост, Н. А. Черноплеков, А. А. Чертков, ФТТ 10, 1355 (1968).
95. В. А. Соменков, В. Ф. Петрушин, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков, Кристаллография 14, 617 (1969).
96. J. M. Cowley, Phys. Rev. 77, 669 (1950); 120, 1648 (1960).
97. P. C. Clapp, S. C. Moss, Phys. Rev. 142, 418 (1966).
98. L. D. Fosdick, Phys. Rev. 116, 565 (1959).
99. С. В. Семеновская, ФТТ 9, 3408 (1967).
100. S. C. Moss, J. Appl. Phys. 35, 3547 (1964).
101. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, ФТТ 13, 381 (1971).
102. С. В. Семеновская, Ж. Б. Синяевская, А. П. Сеничкин, Кристаллография 18, 548 (1973).
103. С. В. Семеновская, ДАН СССР 210, 1056 (1973).
104. A. Arrot, H. Sato, Phys. Rev. 114, II s., 1420 (1959).
105. D. Parson, W. Sucksmith, J. E. Thompson, Phil. Mag. 3, 1174 (1958).
106. V. Antonini et al., J. de Physique 25, 604 (1964).
107. С. В. Семеновская, Phys. Stat. Sol. 62, №2 (1974).
108. J. E. Inglesfield, J. Phys. C2, 1258, 1293 (1969); Acta Metal. 17, 1395 (1969).
109. J. E. Inglesfield, J. Phys. C4, 1003 (1971).
110. M. Kogacki, J. Matsuo, J. Phys. Chem. Sol. 32, 2393 (1971).
111. E. Mrosani, W. John, H. Eschrig, Phys. Stat. Sol. 51, 793 (1972).
112. Э. А. Матвеева, Э. А. Матвеева, ФММ 32, 1123 (1971).
113. Г. Л. Краско, Э. А. Гурский, ФТТ 14, 321 (1972).
114. Г. Л. Краско, А. Махновецкий, ФТТ 15, 1314 (1973).
115. Г. Л. Краско, Письма ЖЭТФ 13, 248 (1971).
116. P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 54, 519 (1917).
117. P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 64, 253 (1921).
118. Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, А. Холас, ФТТ 11, 896 (1969).
119. Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, А. Холас, ЖЭТФ 61, 737 (1971).
120. V. Heine, R. Jones, J. Phys. C2, 719 (1969).
121. Д. А. Вадальян, А. Г. Хачатурян, ФТТ 12, 439 (1970).
122. H. Cramer, Mathematical Methods of Statistics, Princeton, University Press, 1945.
123. R. Brout, F. Englert, Phys. Rev. 120, 1519 (1960).
124. G. Harwitz, H. V. Callen, Phys. Rev. 124, 1757 (1961).
125. С. В. Семеновская, Д. М. Умидов, Кристаллография 19, № 4 (1974).
126. J. Manenc, Acta Met. 7, 124 (1959).
127. Y. Fucano, J. Phys. Soc. Japan 16, 1195 (1961).
128. T. J. Tiedema, J. Bouman, W. G. Burgers, Acta Met. 5, 310 (1957).
129. L. J. Van der Toorn, Acta Met. 8, 715 (1960).
130. C. Buckle, J. Manenc, Rev. Met. 57, 436 (1960).
131. Е. Г. Нестеренко, К. В. Чуистов, ФММ 9, 140 (1960).
132. R. Grafet, B. Genty, Compt. Rend. 251, 2517 (1960).
133. J. Manenc, Compt. Rend. 243, 1119 (1956).
134. M. Hargreaves, Acta Cryst. 4, 301 (1951).
135. E. Biederman, E. Kneller, Z. Metallkunde 47, 290 (1956).
136. M. Hillert, M. Cohen, B. L. Averbach, Acta Met. 9, 536 (1961).
137. A. H. Geisler, Trans. ASM 43, 70 (1951).
138. Л. М. Магат, ФММ 20, 478 (1965).
139. Л. М. Магат, ФММ 19, 521 (1965).
140. L. E. Tanner, Phil. Mag. 14, 111 (1966).

141. *A. G. Khachaturyan, M. P. Usikov*, Phys. Stat. Sol. **23**, 745 (1967).
142. *J. Van Landuyt*, Phys. Stat. Sol. **6**, 957 (1964).
143. *A. M. Hunt, D. M. Pashley*, Austral. J. Inst. Metals **8**, 61 (1963).
144. *M. Hirobayashi, S. Weissman*, Acta Met. **10**, 25 (1962).
145. *J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin, K. Smoluchowski*, Trans. AIME **188**, 1249 (1950).
146. *H. Lipson, D. Shoenberg, G. V. Stupart*, J. Inst. Met. **67**, 333 (1941).
147. *L. E. Tanner*, Phys. Stat. Sol. **30**, 685 (1958).
148. *L. E. Tanner*, in «Ordered Alloys», Proc. 3rd Bolton Landing Conf., Baton Rouge, 1970.
149. *Л. Д. Ландау*, О равновесной форме кристаллов, в «Сб. в честь 70-летия А. Ф. Иоффе», 1950.
150. *F. Nabarro*, Proc. Roy. Soc. **175**, 519 (1940).
151. *F. Nabarro*, Proc. Phys. Soc. **52**, 90 (1940).
152. *E. Kröner*, Acta Met. **2**, 302 (1954).
153. *J. D. Eshelby*, Proc. Roy. Soc. **A241**, 376 (1957).
154. *А. Л. Ройтбурд*, Кристаллография **12**, 567 (1967).
155. *А. Г. Хачатурян*, ФТТ **8**, 2709 (1966).
156. *А. Г. Хачатурян, Г. А. Шаталов*, ФТТ **11**, 159 (1969).
157. *A. G. Khachaturyan*, Phys. Stat. Sol. **35**, 119 (1969).
158. *A. G. Khachaturyan*, IEEE Trans. on Magnetics, vol. Mag-6, 233 (1970).
159. *А. Г. Хачатурян*, ЖЭТФ **58**, 175 (1970).
160. *А. Г. Хачатурян, Г. А. Шаталов*, ЖЭТФ **56**, 1037 (1969).
161. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Теория упругости, изд-во «Наука», М., 1965.
162. *А. Л. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян*, в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», т. 9, стр. 78, изд-во «Металлургия», 1968.
163. *А. Келли, Р. Никольсон*, Дисперсионное твердение, изд-во «Металлургия», 1966.
164. *C. Zener*, Phys. Rev. **74**, 639 (1948).
165. *G. D. Preston*, Proc. Roy. Soc. **A167**, 526 (1938).
166. *A. Guinier*, Ann. Phys. **12**, 161 (1939).
167. *А. Гинье*, Неоднородные металлические твердые растворы, ИЛ, М., 1962.
168. *V. Gerold*, Aluminium **37**, 583 (1961).
169. *V. Gerold*, Phys. Stat. Sol. **1**, 37 (1961).
170. *V. Gerold, W. Schweitzer*, Z. Metallkunde **52**, 76 (1961).
171. *R. Bauer, V. Gerold*, Z. Metallkunde **52**, 671 (1961).
172. *R. Bauer, V. Gerold*, Acta Met. **10**, 637 (1962).
173. *W. H. Zachariasen*, Theory of X-ray Diffraction in Crystals, p. 194, N. Y., 1944.
174. *K. Doi*, Acta Cryst. **13**, 45 (1960).
175. *Ю. Б. Багаряцкий*, Кристаллография **4**, 341 (1959).
176. *J. M. Silkock, T. J. Heal, H. K. Hardy*, J. Inst. Metals **82**, 239 (1953).
177. *G. V. Kurdjumov, A. G. Khachaturyan*, Metal Trans. **3**, 1069 (1972).
178. *G. K. Booker, J. Norbury, A. L. Sutton*, J. Iron and Steel Inst. **187**, 205 (1957).
179. *М. П. Усиков, А. Г. Хачатурян*, ФММ **30**, 614 (1970).
180. *R. L. Segall*, Acta Met. **9**, 675 (1961).
181. *K. Huang*, Proc. Roy. Soc. **A190**, 102 (1947).
182. *М. А. Кривоглаз*, ЖЭТФ **34**, 204 (1958).
183. *А. Г. Хачатурян*, Кристаллография **10**, 459 (1965).
184. *В. И. Изотов, Л. М. Утевский*, ФММ **25**, 98 (1968).
185. *А. М. Елистратов, С. Д. Финкельштейн, Т. Ю. Гольдштейн*, ДАН СССР, **88**, 669 (1953).
186. *Н. Н. Буйнов, Л. Н. Подрезов, М. Ф. Комарова*, Изв. АН СССР, серия физ. **21**, 1220 (1957).
187. *Ю. Д. Тяжкин, Ю. А. Багаряцкий, А. В. Газрилова*, Кристаллография **6**, 561 (1961).
188. *H. Thomas*, Z. Phys. **129**, 219 (1951).

189. В. Г. Лившиц, М. П. Равдель, ДАН СССР 93, 1033 (1953).
190. В. Г. Лившиц, Физические свойства металлов и сплавов, Машгиз, М., 1956, стр. 201—205.
191. W. Gaudig, H. Warlimont, Z. Metallkunde 60, 488 (1969).
192. W. Gaudig, P. Okamoto, G. Schanz, G. Thomas, H. Warlimont, Proc. 3rd Bolton Landing Conf., Baton Rouge, 1970, № 4, p. 347.
193. H. Warlimont, Microscopie Electronique, Grenoble, 1970, vol. II, p. 177.
194. H. Warlimont, G. Thomas, Metal Science J. 4, 47 (1970).
195. J. E. Spruell, E. E. Stansbury, J. Phys. Chem. Solids 26, 811 (1965).
196. E. Ruedl, P. Delavignette, S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. 28, 305 (1968).
197. D. Watanabe, H. Morita, H. Saito, S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan 39, 722 (1970).
198. А. А. Кацнельсон, Укр. физ. журнал 8, 251 (1963).
199. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, Кристаллография 11, 576 (1966).
200. А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, Кристаллография 10, 572 (1965).
201. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, ФММ, 26, 1054 (1968).
202. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, П. Ш. Дажаев, ФММ 23, 171 (1967).
203. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, ФММ 19, 686 (1965).
204. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, ФММ 24, 966 (1967).
205. R. G. Davies, J. Phys. Chem. Solids 24, 985 (1963).
206. N. V. Ageev, O. J. Vher, J. Inst. Metals 44, 83 (1930).
207. А. Г. Хачатурян, ФТТ 13, 2417 (1971).
208. М. А. Кривоглаз, А. М. Масюкевич, К. П. Рябошапка, ФММ 23, 200 (1967).
209. H. Brooks, Metal Interfaces ASM, 1952, p. 52.
210. J. Bransky, P. S. Rudman, Trans. ASM 55, 335 (1962).
211. J. Van Landuyt, G. Remaut, S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. 41, 271 (1970).
212. R. K. Edwards, E. Veleckis, J. Phys. Chem. Ithaka 66, 1657 (1962).
213. K. J. de Vos, The Relationship between Microstructure and Magnetic Properties of Alnico Alloys, Thesis, 1966.
214. А. Л. Ройтбурд, ФТТ 10, 3619 (1969).
215. V. Daniel, H. Lipson, Proc. Roy. Soc. A181, 368 (1943).
216. V. Daniel, H. Lipson, Proc. Roy. Soc. A192, 575 (1948).
217. А. J. Ardell, R. B. Nicholson, Acta Met. 14, 1295 (1966).
218. E. Hornbogen, M. Roth, Z. Metallkunde 58, 842 (1967).
219. H. Warlimont, Transformations Involving Coherent Phases and Effects on Mechanical Properties of Alloys, in the Proc. 5th Int. Symposium, University of California, Berkeley, 1972.
220. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Phys. Z. UdSSR 8, 153 (1935).
221. В. И. Сюткина, Э. С. Яковлева, Phys. Stat. Sol. 21, 465 (1967).
222. M. S. Wechsler, D. S. Lieberman, T. A. Read, Trans. AIME 197, 1503 (1953).
223. J. S. Bowles, J. K. Machenzie, Acta Met. 2, 129, 138, 224 (1954).
224. А. Л. Ройтбурд, Современное состояние теории мартенситных превращений, в сб. «Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения» (в честь 70-летия акад. Г. В. Курдюмова), изд-во «Наука», М., 1972, стр. 7.
225. А. Л. Березина, К. В. Чуистов, ФММ 22, 404 (1966).
226. В. В. Гокорин, К. В. Чуистов, ФММ 9, 415 (1960).
227. R. G. Davies, R. H. Richman, Trans. AIME 236, 1551 (1966).
228. С. Bückle, B. Genty, J. Manenc, Rev. métallurgie 56, 247 (1959).
229. А. П. Комар, Д. Тарасова, ЖТФ 10, 1745 (1940).
230. Е. Г. Книжник, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий, Б. Г. Лившиц, в сб. «Электронномикроскопические исследования кристаллических тел и биологических объектов», изд-во «Наука», М., 1968.
231. Е. Г. Книжник, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий, Б. Г. Лившиц, ФММ 25, 425 (1968).
232. Я. Л. Линецкий, Е. Г. Книжник, Б. Г. Лившиц, ФММ 29, 265 (1970).

233. *Б. Г. Лившиц, Е. Р. Книжник, В. Л. Крапошин, Я. Л. Линецкий*, IEEE Trans. on Magnetics, vol. Mag-6, 237 (1970).
234. *Е. Б. Граповский, П. П. Пашков, А. А. Фридман*, ФММ 25, 156 (1968).
235. *К. J. de Vos*, J. Appl. Phys. 37, 1100 (1966).
236. *Е. Г. Поволоцкий*, ФММ 34, 834 (1972).
237. *Е. Г. Книжник*, Исследование формирования периодических структур при распаде твердого раствора в сплавах типа магнито, Диссертация, МИСиС, М., 1969.
238. *Л. М. Магат*, ФММ 15, 60 (1963).
239. *Л. М. Магат, Я. С. Шур, Э. Н. Мелкашева*, ФММ 17, 296 (1964).
240. *А. Н. Geisler, J. В. Newkirk*, Trans. AIME 180, 101 (1949).
241. *Ю. А. Багарякий, Ю. Д. Тяпкин*, Кристаллография, 5, 882 (1960).
242. *Б. Г. Лившиц, Я. Л. Линецкий, И. М. Милев*, ДАН СССР 170, 3 (1966).
243. *Я. Л. Линецкий*, Рентгеноструктурное и электронномикроскопическое исследование распада твердого раствора в сплавах типа тикональ, Диссертация, МИСиС, М., 1966.
244. *Е. M. Gorings, J. P. Yakubovics*, Phil. Mag. 15, 393 (1967).
245. *А. Г. Хачатурян*, ФТТ 4, 2840 (1962).
246. *А. Г. Хачатурян*, ФТТ 9, 2861 (1967).
247. *Н. Е. Cook, D. de Fontaine*, Acta Met. 17, 915 (1969).
248. *Н. Е. Cook, D. de Fontaine*, Acta Met. 19, 607 (1971).
249. *D. W. Hoffman*, Acta Met. 18, 819 (1970).
250. *М. А. Кривоглаз, Е. А. Тихонова*, Укр. физ. журнал 5, 174 (1960).
251. *М. Борн, Хуан Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
252. *J. D. Eshelby*, Solid State Physics 3, 79 (1956).
253. *Van Dijk, Bergsma*, Neutron Inelastic Scattering, International Atomic Energy Agency, Copenhagen, 20—25 May 1968.
254. *J. A. Rayne, B. S. Chandrasekhar*, Phys. Rev. 122, 1714 (1961).
255. *C. S. Roberts*, Trans. AIME 197, 203 (1953).
256. *J. W. Flocken*, Phys. Rev. B4, 1187 (1971).
257. *Б. Я. Любов, Н. С. Фастов*, ДАН СССР 84, 939 (1952).
258. *А. Г. Хачатурян, Г. А. Шаталов*, ФММ 32, 5 (1972).
259. *E. Vein*, Trans. AIME 9, 751 (1924).
260. *G. V. Kurdjumov, G. Sachs*, Z. f. Phys. 64, 325 (1929).
261. *К. Зинер*, Упругость и неупругость металлов, в сб. того же названия, ИЛ, М., 1954.
262. *А. Л. Ройтбурд, Э. И. Эстрин*, Мартенситные превращения, в сб. «Итоги науки и техники (металловедение и термообработка)», ВИНТИ, М., 1968.
263. *Л. И. Лысак, Я. Н. Вовк*, ФММ 20, 540 (1965).
264. *Л. И. Лысак, В. И. Николин*, ФММ 22, 730 (1965).
265. *Ю. Л. Альшевский, Г. В. Курдюмов*, ФММ 25, 172 (1968).
266. *Л. И. Лысак, Я. Н. Вовк, Ю. П. Полищук*, ФММ, 23, 898 (1967).
267. *Л. И. Лысак, Л. О. Андрущук*, ФММ 28, 348 (1969).
268. *А. Л. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян*, ФММ 30, 1189 (1970).
269. *Ю. С. Дубов, Б. М. Мозурнов, М. Л. Теслер*, ФММ 31, 584 (1971).