

536
CSO



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Е. А. Смирнов



ФАКУЛЬТЕТ
ТЕХНИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

ТЕРМОДИНАМИКА
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Москва 1998

556

С50

Смирнов Е. А.

Термодинамика фазовых
превращений в металлах
и сплавах.

1998 !

Бр. 00к

48 480

М. Смирнов
VIP

536

с 50

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российская академия наук

Центр «Интеграция»

Научно-образовательный центр Московского региона в области
Фундаментальных проблем радиационной физики твердого тела
и радиационного материаловедения

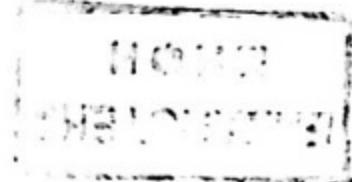
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Е. А. Смирнов

Автор МИ954

ТЕРМОДИНАМИКА
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Учебное пособие



КНЖР - 1 экз.
АНЛ - 2 экз.
НБО - 1 экз.
ЧЗСС - 3 экз.
АУЛ - 23 экз.

Москва 1998

304

536.42 (075) Т 009.12 - 124.55 (075)

УДК 536.7(075)+669.017.3(075)

ББК 22.317 Я7

С 50

Смирнов Е.А. Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах. Учебное пособие. М.: МИФИ, 1998. - 84 с.

В пособии изложены общие закономерности фазовых превращений в твердых телах, а также термодинамические и статистические теории процессов упорядочения и распада пересыщенных твердых растворов и основы термодинамики мартенситных превращений.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированного состояния, а также может быть использовано исследователями в различных областях материаловедения.

Рецензент: Ю.Н. Девятко

Работа поддержана Научно-образовательным центром Московского региона в области фундаментальных проблем радиационной физики твердого тела и радиационного материаловедения.

ISBN 5-7262-0155-8

© Московский государственный
инженерно-физический институт
(технический университет), 1998

ПРЕДИСЛОВИЕ

Теория фазовых превращений в твердых телах, исследующая естественные процессы формирования гетерофазных структур, является одним из важнейших разделов физического материаловедения. Наиболее общим методом изучения фазовых превращений со времени классических исследований Гиббса остается термодинамика. Именно с термодинамических позиций, а также привлечения в ряде случаев методов статистической физики в настоящем пособии проведена классификация фазовых превращений и рассматриваются их общие закономерности, проанализированы особенности основных типов фазовых превращений в твердом состоянии, включая процессы упорядочения и распада пресыщенных твердых растворов, а также мартенситные превращения в металлических системах.

Изучение указанных проблем занимает одно из главных мест в общем цикле фундаментальных и прикладных дисциплин физического материаловедения. Освещаемые в учебном пособии вопросы изучаются в дисциплинах "Физика конденсированного состояния" (раздел «Теория фазовых превращений»), «Теоретическое и прикладное материаловедение» и «Основы материаловедения», являющихся базовыми для студентов кафедры "Физические проблемы материаловедения" факультета физики и экономики высоких технологий Московского государственного инженерно-физического института. Полученные в рамках настоящего учебного пособия знания могут быть использованы в дальнейшем студентами при овладении идеологией компьютерного моделирования физических процессов в твердых телах, изучении теории и прикладных вопросов термической обработки металлов и сплавов, изучении процессов, происходящих в твердых телах под влиянием радиационных воздействий,

овладении физико-химическими основами разработки и технологии получения материалов с заданными свойствами.

Рассматриваемые в настоящем пособии вопросы широко отражены в учебной и научной литературе. В качестве примера следует отметить прежде всего известные учебники по физике твердого тела и физике металлов [1], [2], химии твердого тела [3], термодинамике твердого состояния [4], [5], теории термообработки [6], а также ряд учебных пособий МИФИ и других вузов, содержащих отдельные проблемы термодинамики фазовых превращений. Однако в учебной литературе отсутствуют издания, полностью посвященные указанным проблемам и содержащие детальное рассмотрение всех разделов, включенных в настоящее пособие. Вследствие этого автором при составлении пособия были использованы не только указанные учебники, но и превосходные, имеющие в ряде случаев мировую известность монографии, посвященные рассмотрению отдельных из перечисленных проблем, но, к сожалению, имеющие ограниченный тираж и не всегда доступные для использования студентами в качестве учебной литературы (например, [7]-[11]).

Предлагаемое учебное пособие написано с целью восполнить указанные пробелы и составлено на основе соответствующих курсов лекций, читаемых автором. Идеи настоящего пособия органически связаны с содержанием предыдущих учебных изданий [12]-[14].

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

1.1. Термодинамические стимулы и классификация фазовых превращений

В соответствии с условиями равновесия фаз система при некотором составе X_i и определенных значениях температуры T и давления P находится в равновесном состоянии. При изменении параметров T, P, X , равновесие может нарушиться и число фаз в системе измениться в соответствии с правилом фаз Гиббса. При этом система переходит из одного равновесного состояния в другое через линию фазового равновесия. Этот переход, который может сопровождаться изменением количества фаз и их атомно-кристаллической структуры является фазовым превращением. Исходя из второго закона термодинамики, фазовое превращение как самопроизвольный процесс должен сопровождаться уменьшением гиббсовской свободной энергии системы, которое определяется как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ [1], [4], [6]-[8], [10]. Это уменьшение ΔG является движущей силой фазовых превращений от начальной до конечной структуры при постоянных T и P . Для любого фазового превращения свободная энергия G является непрерывной функцией T, P и X_i , что следует из условий равновесия фаз.

Из законов термодинамики следует, что $dG = dH - TdS - SdT$, а так как $H = E + PV$ и $dH = dE + PdV + VdP$, то

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (1a)$$

Обозначения приведенных величин см. в приложении.

Так как $dE = \delta Q - PdV = TdS - PdV$, то

$$dG = VdP - SdT, \quad (1b)$$

откуда можно вычислить производные свободной энергии по температуре и давлению. В частности, из (1b) следует

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (2a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{c_p}{T}, \quad (26)$$

т.е. производные по температуре - отрицательные величины. Это означает, что с ростом температуры свободная энергия всегда уменьшается, а кривые зависимости свободной энергии от температуры должны быть обращены выпуклостью вверх (рис. 1).

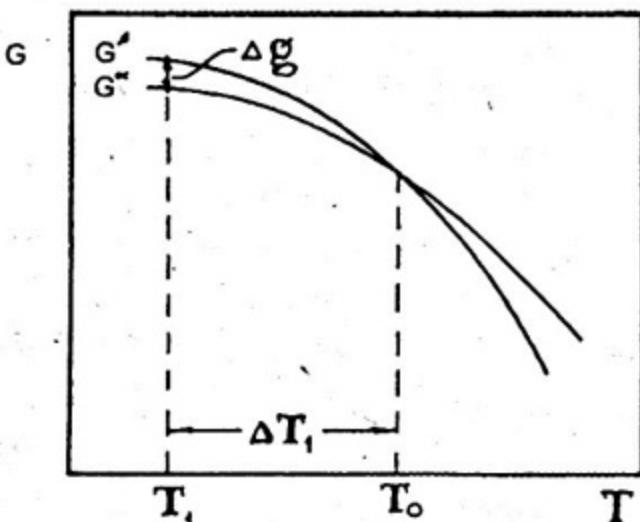


Рис. 1. Температурные зависимости свободной энергии конкурирующих фаз

Если две фазы системы находятся в равновесии, то кривые свободных энергий этих фаз должны пересекаться (см. рис. 1). Точка пересечения кривых показывает равенство свободных энергий при температуре их равновесия T_0 . Ниже температуры T_0 α -фаза обладает меньшей свободной энергией, чем β -фаза. Так как система стремится к уменьшению свободной энергии, то при охлаждении β -фаза должна превратиться в более стабильную α -фазу. При температуре выше T_0 возникает противоположная ситуация и более стабильной оказывается β -фаза. Расхождения между кривыми изменения свободной энергии этих двух фаз характеризует все возрастающую по мере удаления от T_0 движущую силу фазового превращения. Если изменение энтропии и энтальпии при любой температуре фазового превращения постоянны и $\Delta S_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{пр}} / T_0$, то при конечной величине $\Delta T = T_0 - T$ движущая сила превращения равна:

$$\Delta G_{\text{пп}} = \Delta H_{\text{пп}} - T \Delta S_{\text{пп}} = \Delta H_{\text{пп}} \frac{\Delta T}{T_0}. \quad (3)$$

Разность между температурой равновесия двух фаз и фактической температурой превращения при охлаждении называется степенью переохлаждения ΔT . Степень переохлаждения растет с увеличением скорости охлаждения, что связано с энергетическими характеристиками зарождения фазы, рассматриваемыми ниже.

Основные положения теории фазовых превращений справедливы и для процессов при нагреве. С увеличением степени переохлаждения (ниже T_0) также растет разность свободных энергий исходной и новой фаз и увеличивается движущая сила превращения. Основное отличие фазового превращения при нагреве от превращения при охлаждении - это нарастающее увеличение подвижности атомов при повышении температуры и увеличении степени перегрева $\Delta T = T_0 - T$. При этом скорость превращения интенсивно растет, а достигаемая степень перегрева при превращении в твердом состоянии обычно меньше, чем степень переохлаждения.

Исходя из условий термодинамического равновесия фаз можно считать, что в бесконечной близости от точки перехода, представляющей пересечение кривых температурных зависимостей свободных энергий фаз (см. рис. 1), изменение термодинамического потенциала системы должно быть бесконечно малым. Это возможно при появлении бесконечно малого количества новой фазы с определенным конечным отличием ее свойств от свойств исходной фазы или при бесконечно малом изменении какого-либо свойства во всем объеме. Отсюда вытекает необходимость проведения детального анализа и построения классификации фазовых превращений по типу изменения свойств, определяемых как соответствующие производные от термодинамического потенциала.

Указанная классификация фазовых превращений была предложена Эренфестом (1933 г.). Согласно этой классификации к фазовым переходам I рода относятся переходы, при которых скачкообразно изменяются такие экстенсивные величины, как энтропия S (2a) и объем V :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, \quad (4)$$

а следовательно, и внутренняя энергия E системы (при этом G остается непрерывной). Со скачком энтропии $\Delta S_{\text{пр}}$ связана теплота превращения $\Delta H_{\text{пр}} = T\Delta S_{\text{пр}}$, выделяющаяся или поглощающаяся при переходе I рода.

Фазовыми переходами II рода называются переходы, при которых, кроме G , остаются непрерывными также и первые производные (т.е. энтропия S и объем V), тогда как вторые производные по T и P изменяются скачкообразно. Следовательно, скачкообразно будут изменяться термодинамические величины, выражющиеся через эти вторые производные: теплоемкость при постоянном давлении c_p (26), коэффициент объемного термического расширения β

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V, \quad (5)$$

коэффициент изотермического сжатия ψ

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\psi V \quad (6)$$

и т.д. Эти величины могут иметь скачкообразное изменение также и в случае переходов I рода. Отметим, что при фазовых переходах II рода из-за непрерывности энтропии не происходит поглощения или выделения тепла.

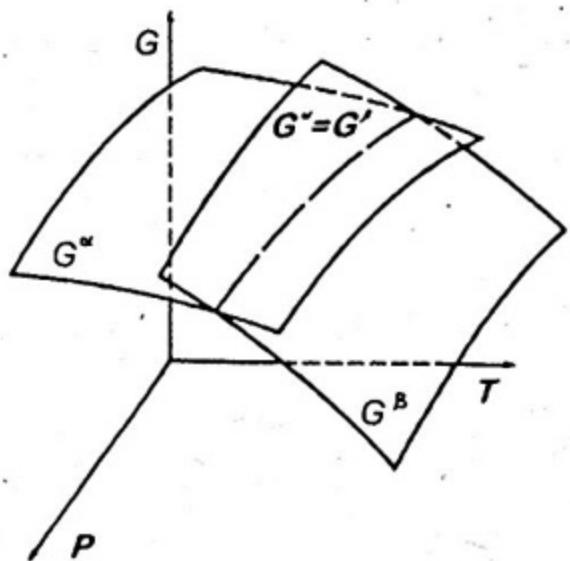
Примерами фазовых превращений I рода могут служить переходы между твердым, жидким и газообразным состояниями (например, плавление—кристаллизация, испарение—конденсация и т.д.), аллотропические (полиморфные) превращения. Фазовыми переходами II рода являются, например, параферромагнитный переход, сверхпроводящий переход, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние. Процессы упорядочения могут развиваться по типу фазовых переходов как I, так и II рода.

Между скачками термодинамических величин, выражаемых через первые производные G по T и P , которые происходят при фазовых переходах I рода, существуют общие соотношения. Из условия

равновесия $G^{(\alpha)}(T, P) = G^{(\beta)}(T, P)$ (рис.2) дифференцированием по T получаем:

$$\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T} + \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial G^{(\beta)}}{\partial T} + \frac{\partial G^{(\beta)}}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (7)$$

Рис.2. Условия существования фаз α и β . (Пересечение поверхностей свободной энергии есть линия, определяющая условия равновесия фаз)



Принимая во внимание, что согласно (2а), (4) энтропия и объемы фаз равны $S^{(i)} = -\frac{\partial G^{(i)}}{\partial T}$ и $V^{(i)} = \frac{\partial G^{(i)}}{\partial P}$, и учитывая, что $\Delta H_{\text{пр}} = T(S^{(\alpha)} - S^{(\beta)})$ из (7) находим для $T = T_0$:

$$\frac{dT_0}{dP} = \frac{T_0 \cdot \Delta V_{\text{пр}}}{\Delta H_{\text{пр}}}, \quad (8)$$

где $\Delta V_{\text{пр}} = V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}$ - изменение объема при фазовом превращении. Соотношение (8) является хорошо известным уравнением Клайперона—Клаузиуса, связывающим изменение температуры фазового перехода T_0 при изменении давления со скачком объема $\Delta V_{\text{пр}}$ и теплотой превращения $\Delta H_{\text{пр}}$.

При фазовых переходах II рода также можно установить некоторые общие соотношения между скачками различных термодинамических величин, выраждающиеся через вторые производные свободной энергии. Эти соотношения были установлены Эренфестом. Рассмотрим бинарный сплав $A-B$, в котором имеет место фазовый

переход II рода. Будем характеризовать его состояние, задавая термодинамические переменные T , P и атомную концентрацию x_A компонента А, определяющую состав сплава. Каждому значению P и x_A соответствует свое значение температуры фазового перехода T_o , т.е. в пространстве T , P , x_A имеется поверхность равновесия $T = T_o(P, x_A)$. Обозначим через $G_1(T, P, x_A)$ - термодинамический потенциал твердого раствора в конечном состоянии, а через $G_2(T, P, x_A)$ - в исходном состоянии. При фазовом переходе II рода скачки первых производных G равны нулю:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \frac{\partial G}{\partial P} &\equiv \frac{\partial G_1}{\partial P} - \frac{\partial G_2}{\partial P} = 0, \\ \Delta \frac{\partial G}{\partial T} &\equiv \frac{\partial G_1}{\partial T} - \frac{\partial G_2}{\partial T} = 0, \\ \Delta \frac{\partial G}{\partial x_A} &\equiv \frac{\partial G_1}{\partial x_A} - \frac{\partial G_2}{\partial x_A} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Равенства (9) выполняются в каждой точке поверхности равновесия. Поэтому дифференцирование этих равенств вдоль указанной поверхности дает также равный нулю результат:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} dP + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial x_A} dx_A &= 0, \\ \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} dP + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x_A} dx_A &= 0, \\ \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial x_A \partial P} dP + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial x_A \partial T} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} dx_A &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где Δ обозначает скачки соответствующих величин при переходе, а между dP , dT и dx_A имеется связь, определяемая уравнением поверхности равновесия

$$dT = \frac{\partial T_o}{\partial P} dP + \frac{\partial T_o}{\partial x_A} dx_A. \quad (11)$$

Используя (26), (5), (6), из (10) находим:

$$-V\Delta\psi dP + V\Delta\beta dT + \Delta \frac{\partial V}{\partial x_A} dx_A = 0; \quad (12a)$$

$$V\Delta\beta dP - \frac{1}{T_0} \Delta c_p dT - \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A} dx_A = 0; \quad (12a)$$

$$\Delta \frac{\partial V}{\partial x_A} dP - \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A} dT + \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} dx_A = 0. \quad (12b)$$

Если твердый раствор имеет заданный состав ($x_A = \text{const}$, $dx_A = 0$), то при разных давлениях и, следовательно, температурах перехода из (12a), (12b), учитывая (11), получаем соотношения Эренфеста:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T_0}{\partial P} &= \frac{\Delta\psi}{\Delta\beta}; & \frac{\partial T_0}{\partial P} &= T_0 V \frac{\Delta\beta}{\Delta c_p}; \\ T_0 V (\Delta\beta)^2 &= \Delta\psi \Delta c_p, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

определяющие связь между скачками различных термодинамических величин, выражаяющихся через вторые производные свободной энергии, и производной $\partial T_0 / \partial P$. Соотношения (13) дают возможность определить две из четырех величин, если известны две другие величины.

Рассмотрим фазовые переходы II рода в твердых растворах, имеющих различный состав и находящихся при постоянном давлении ($P=\text{const}$, $dP=0$) или температуре ($T=\text{const}$, $dT=0$). Пользуясь уравнениями (12 a-b), можно найти дополнительные соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T_0}{\partial x_A} &= -\frac{\Delta \frac{\partial V}{\partial x_A}}{V \Delta \beta}; & \frac{\partial T_0}{\partial x_A} &= -\frac{T_0 \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A}}{\Delta c_p}; \\ \Delta c_p \Delta \frac{\partial V}{\partial x_A} &= T_0 V \Delta \beta \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A}; \\ \frac{\partial T_0}{\partial P} &= \frac{\Delta \frac{\partial V}{\partial x_A}}{\Delta \frac{\partial S}{\partial x_A}}; & \frac{\partial T_0}{\partial x_A} &= \frac{\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2}}{\Delta \frac{\partial S}{\partial x_A}}; \\ \Delta\psi \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A} &= \Delta\beta \Delta \frac{\partial V}{\partial x_A}, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

из которых не все являются независимыми.

Процессы, протекающие в твердом состоянии при фазовых превращениях, чрезвычайно сложны и многообразны. Это затрудняет проведение их последовательной систематизации.

Приведенная в настоящем разделе классификация фазовых переходов по их основным термодинамическим признакам охватывает все типы превращений. Попытки выделить все основные типы по другим, например кинетическим признакам [7], т.е. провести кинетическую классификацию превращений являются весьма сложными и дискуссионными, так как должны базироваться на нерешенных окончательно представлениях о механизмах фазовых превращений.

Физически обоснованным является проведение систематизации типов фазовых превращений с точки зрения особенностей перехода одной кристаллической решетки в другую на границе фаз и поведения межфазных границ [15]. С указанных позиций весь широкий спектр фазовых превращений в твердом состоянии рассматривается как результат смешения четырех основных типов: мартенситоподобного полиморфного превращения, пластической релаксации, диффузионного перераспределения компонентов и изменения степени порядка.

В основу классификации фазовых превращений в твердом состоянии можно положить сравнение состава и структуры фаз до и после превращения [2], [3]. К фазовым превращениям без изменения состава, но с образованием новой фазы, отличающейся кристаллической структурой, относятся процессы упорядочения и полиморфные превращения в чистых металлах и сплавах. При этом по своей кинетике и полиморфные превращения могут относиться к так называемым мартенситным и массивным превращениям. Фазовые переходы с изменением состава исходной фазы предполагают образование многофазных систем. К ним относятся расслоение твердого раствора с образованием двух фаз с исходной структурой, выделение избыточных фаз из твердого раствора с иным типом структуры (старение), эвтектоидный распад с образованием двух фаз, отличающихся от исходной как составом, так и структурой. Термодинамические особенности перечисленных типов фазовых превращений рассматриваются в настоящем пособии. Эта классификация, однако,

не включает превращений, связанных с изменением электронной структуры (магнитные переходы, сверхпроводящий переход).

Следует отметить, что с точки зрения сравнения кристаллической структуры фаз до и после превращения наиболее общая классификация фазовых переходов может быть дана по группам симметрии. Однако вопросы, связанные с изменением симметрии детально анализируются только для некоторых типов переходов (упорядочение, распад твердых растворов, пара-ферромагнитный переход).

При различных типах фазовых превращений новые фазы растут путем миграции межфазных границ. Возможны два способа миграции межфазных границ: "диффузионный" механизм, при котором атомы совершают термически активируемые скачки через поверхность раздела, и "бездиффузионный" механизм, при котором кристалл новой фазы растет за счет кооперативного сдвигового движения всех атомов поверхности раздела, например, при мартенситных и мартенситоподобных фазовых превращениях. К первой группе "диффузионных" фазовых превращений относятся преимущественно превращения с изменением состава, требующие диффузионного перераспределения компонентов в масштабах системы. Однако многие превращения нелегко определить в соответствии с предложенной классификацией как "диффузионные" или "бездиффузионные". Так, например, упорядочение, происходящее без изменения состава, должно сопровождаться диффузионным перемещением атомов на малые расстояния, а бейнитное превращение, относящееся к группе эвтектоидных, хотя и имеет определенные мартенситные признаки, но контролируется скоростью диффузионных процессов. Подробно диффузионные механизмы и элементы кинетики фазовых превращений изложены в пособии [14].

1.2. Условия и критерии стабильности фаз в сплавах

Для закрытых систем при постоянных температуре и давлении критерий равновесия фаз может быть, как это показано ранее [4], [5], выражен следующим образом:

$$(dG)_{P,T,n} \geq 0. \quad (15)$$

Если ξ есть смещение из положения равновесия, то при $\xi=0$

$$dG = (\partial G / \partial \xi)_{\xi=0} d\xi, \quad (16)$$

и значение первой производной G полностью определяет точку равновесия, но не может служить основой для анализа стабильности этого равновесного состояния. Для этого необходимо знание высших производных. Пусть $\Delta G = G - G_{\xi=0}$ представляет разность между свободной энергией в равновесном состоянии ($\xi=0$) и в любом соседнем состоянии (рис.3).

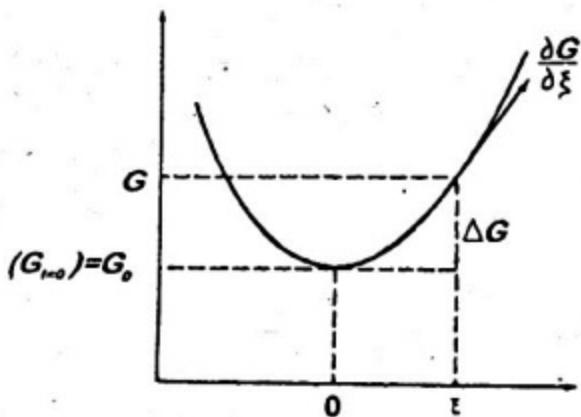


Рис.3. Свободная энергия системы с реакцией в процессе отклонения от равновесного состояния

Безотносительно к выбору этого соседнего состояния:

равновесие будет стабильным, если $\Delta G > 0$;

равновесие будет нейтральным, если $\Delta G = 0$;

равновесие будет нестабильным, если $\Delta G < 0$.

Предположим возможность существования разложения свободной энергии по степеням смещения в точке равновесия (при условии непрерывности G и ее производных):

$$\Delta G = (\partial G / \partial \xi)_{\xi=0} \xi + (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\xi=0} \xi^2 / 2 + \dots + (\partial^n G / \partial \xi^n)_{\xi=0} \xi^n / n! \quad (17)$$

или в форме

$$\Delta G = \delta G + \delta^2 G + \dots + \delta^n G + \dots, \quad (18)$$

где $\delta^n G$ — вариация n -го порядка. При равновесии $\delta G = 0$, и если 0, знак ΔG определяется знаком $\delta^2 G$. Следовательно, так как $\xi^2 > 0$, равновесие является стабильным, если

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\xi=0} > 0 \quad (19)$$

и, соответственно, в случае нестабильного равновесия вторая производная отрицательна.

Если $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\xi=0} = 0$, необходимо исследовать производные высших порядков. Если, например, $(\partial^3 G / \partial \xi^3)_{\xi=0}$ отличается от нуля, всегда можно выбрать ξ так, что $\Delta G < 0$. Следовательно, в этом случае равновесие является нестабильным. Если третья производная равна нулю, равновесие является стабильным, если $(\partial^4 G / \partial \xi^4)_{\xi=0} > 0$, так как $\xi^4 > 0$. При равенстве нулю четвертой производной дальнейший анализ производится идентичным путем.

Отметим, что ξ может играть роль любой переменной, от которой зависит свободная энергия системы, в которой протекает любой процесс, а величина $\partial G / \partial \xi$ может быть идентифицирована как движущая сила процесса перехода в равновесное состояние, обобщение которой в рамках термодинамики необратимых процессов дано в [13].

Основной проблемой, которую необходимо обсудить в настоящем разделе, является установление критерия стабильности фаз для бесконечно малых флуктуаций состава. Рассмотрим однородный раствор при постоянных температуре и давлении. Вследствие движения атомов в растворе имеют место локальные бесконечно малые флуктуации состава. Эти флуктуации могут привести к распаду системы на смесь фаз, характеризующихся очень близким составом к первоначальному однородному раствору. Если свободная энергия смеси ниже, чем раствора, может происходить дальнейший распад с уменьшением свободной энергии. Если свободная энергия раствора ниже, чем смеси фаз, распад не происходит. Рассмотрим бинарный однородный раствор, содержащий n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2, соответствующих концентрации $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$. Раствор может распадаться на две фазы α и β близких концентраций x_2^α и x_2^β , характеризующихся молярными свободными энергиями смешения $G^{M(\alpha)}$ и $G^{M(\beta)}$. Пусть x^α относительная доля n^α/n фазы α в смеси. Преобразуем в соответствии с этим

$$x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2^\alpha + n_2^\beta}{n} = \frac{n_2^\alpha}{n^\alpha} \frac{n^\alpha}{n} + \frac{n_2^\beta}{n^\beta} \frac{n^\beta}{n} = x_2^\alpha x^\alpha + x_2^\beta (1 - x^\alpha), \quad (20)$$

$$\text{где } x^\alpha = \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2^\beta - x_2^\alpha} \quad \text{и} \quad 1 - x^\alpha = \frac{x_2 - x_2^\alpha}{x_2^\beta - x_2^\alpha}.$$

Свободная энергия двухфазной смеси есть

$$G^M = \frac{n^\alpha}{n} G^{M(\alpha)} + \frac{n^\beta}{n} G^{M(\beta)} = x^\alpha G^{M(\alpha)} + (1 - x^\alpha) G^{M(\beta)} \quad (21)$$

или

$$G^M = \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2^\beta - x_2^\alpha} G^{M(\alpha)} + \frac{x_2 - x_2^\alpha}{x_2^\beta - x_2^\alpha} G^{M(\beta)} \quad (22)$$

Это есть уравнение прямой линии (рис.4), проходящей через две точки A и B с координатами $G^{M(\alpha)}, x_2^\alpha$ и $G^{M(\beta)}, x_2^\beta$. Свободная энергия G смеси концентрации x_2 представлена точкой M на этой линии [5], [16]. Относительное положение свободной энергии раствора и смеси двух фаз может служить критерием стабильности гомогенного раствора (рис.5).

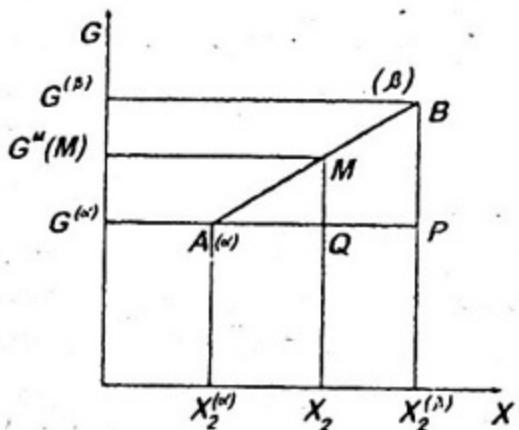


Рис. 4. Графическое представление свободной энергии смеси α и β -фаз. (Смесь содержит OP/AP долю α и AQ/AP долю β и имеет свободную энергию $G^M(M)$)

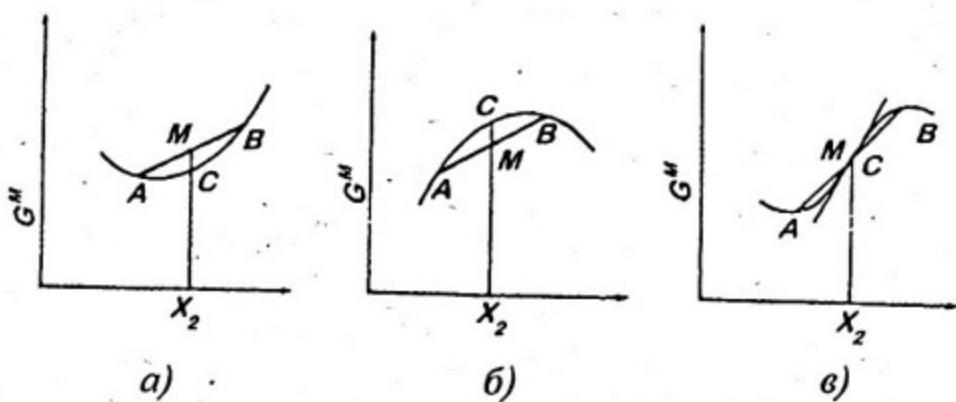


Рис. 5. Критерий стабильности гомогенного раствора

Рис.5,а соответствует случаю, когда свободная энергия раствора всегда ниже, а рис. 5,б - выше, чем свободная энергия двухфазной смеси близких по составу фаз. Следовательно,

роль раствор является стабильным, если $(\partial^2 G^M / \partial x_2^2) > 0$,

роль раствор является нестабильным, если $(\partial^2 G^M / \partial x_2^2) < 0$.

Точка перегиба на рис.5,в, при которой $(\partial^2 G^M / \partial x_2^2) = 0$, разделяет области стабильности и нестабильности и носит название **спинодальной точки**.

Малые флуктуации состава относительно исходного состояния существенно влияют на механизм превращения. Метастабильная система устойчива по отношению к малым флуктуациям, так как переход в равновесное состояние сопряжен с преодолением потенциального барьера. Состояние является абсолютно неустойчивым (лабильным), если любая бесконечно малая флуктуация понижает термодинамический потенциал и энергетический барьер в направлении данной флуктуации отсутствует. Лабильное состояние существует только временно и распадается со скоростью, определяемой диффузией или сдвиговыми атомными перемещениями. Примером абсолютной потери устойчивости может служить любой фазовый переход II рода.

Рассматривая стабильность фаз, Гиббс различает два типа флуктуаций: флуктуации, отвечающие радикальным атомным перестройкам в пределах малых локальных областей, и флуктуации, отвечающие незначительным атомным перестройкам в больших объемах. Большинство атомных превращений (например, распад твердого раствора по механизму образования и роста зародышей, мартенситное превращение и др.) обусловлено неустойчивостью системы к флуктуациям первого типа и начинается с процессов зарождения физически различных центров новой фазы с последующим процессом роста областей, претерпевших превращение. Иногда превращения такого типа называются гетерогенными или прерывистыми.

Когда система неустойчива по отношению к флуктуациям второго типа, происходит гомогенное превращение одновременно во всем объеме. Результатом таких превращений является то, что область первоначально однородного сплава превращается в область,

содержащую концентрационную волну, амплитуда которой растет со временем. Необходимые для этого типа превращений условия выполняются при спинодальном распаде, а также при упорядочении. В качестве общего названия этого типа изменения структуры иногда используется термин «непрерывное превращение».

Вероятность упоминаемых выше малых флуктуаций состава может быть оценена с термодинамических позиций [4].

Рассмотрим вероятность того, что область твердого раствора, содержащая n атомов будет отклоняться по составу на величину Δx_2 от среднего состава \bar{x}_2 . Свободная энергия в этой области равна G , а средняя свободная энергия \bar{G} . Вероятность того, что атом будет иметь свободную энергию G , отличающуюся от \bar{G} , составляет:

$$P_{\Delta G} = A \exp[-(G - \bar{G}) / kT] = A \exp[-\Delta G / kT]. \quad (23)$$

Вероятность того, что n атомов будут иметь ту же самую свободную энергию G одновременно, равна

$$P_{\Delta G}^n = A' \exp[-n\Delta G / kT]. \quad (24)$$

В предположении, что Δx_2 и ΔG мало, можно разложить G в ряд по x_2 типа (17):

$$G = \bar{G} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right) (\bar{x}_2 - x_2)^2 + \dots \quad (25)$$

При $(x - \bar{x}) \ll 1$ можно пренебречь членами разложения выше второго порядка. Используя соотношение (25), можно получить вероятность небольших флуктуаций состава, включающего n атомов

$$P_{\Delta G}^n = A' \exp \left[-\frac{n(\bar{x}_2 - x_2)^2 (\partial^2 G / \partial x_2^2)}{2kT} \right]. \quad (26)$$

Из полученного соотношения следует, что чем меньше величина $(\partial^2 G / \partial x_2^2)_{\bar{x}_2}$, тем больше вероятность флуктуаций раствора.

Для регулярного раствора [4, 12]

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{\bar{x}_2} = -2\Omega + \frac{RT}{x_2(1-x_2)} \quad (27a)$$

где Ω - параметр взаимодействия.

Следовательно, для постоянных температуры и состава

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{\bar{x}_2} = \text{const} - 2\Omega. \quad (27b)$$

Для растворов, в которых Ω большая отрицательная величина ($\partial^2 G / \partial x_2^2 > 0$), что является признаком стабильности и, в соответствии с (26), флуктуации состава будут происходить с трудом. При $\Omega > 0$, что соответствует положительной теплоте смешения, вторая производная свободной энергии может быть отрицательной при $\Omega > \frac{RT}{2x_1x_2}$, что приводит к неустойчивости раствора и большой вероятности флуктуаций состава, приводящих к расслоению сплава.

Следуя автору [5], введем функцию стабильности Ψ , которая для бинарной системы имеет следующий вид:

$$\Psi = x_1x_2 \frac{d^2(G^M / RT)}{dx_2^2}. \quad (28)$$

В соответствии с результатами предыдущего обсуждения для $\Psi > 0$ раствор является стабильным к малым флуктуациям состава, а для $\Psi < 0$ - нестабильным (рис.6). При спинодальном составе $\Psi = 0$. Для идеальных растворов $\Psi = 1$, а для регулярных при условии, что

$$G^M = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1x_2\Omega, \quad \Psi = 1 - \frac{2\Omega x_1x_2}{RT}.$$

Следовательно, условием стабильности является $\Omega < \frac{RT}{2x_1x_2}$.

Предложенная в [5] функция Ω близко совпадает с функцией стабильности α и избыточной функцией стабильности α^E , введенными Даркеном:

$$\alpha = d^2G^M / dx_2^2 \quad \text{и} \quad \alpha^E = \alpha - RT / x_1x_2. \quad (29)$$

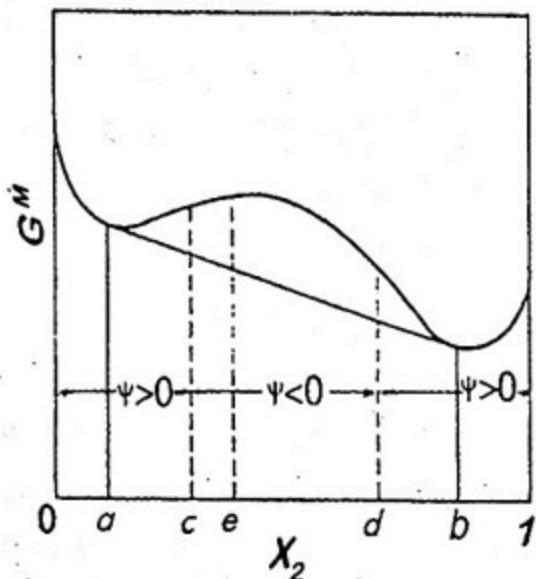


Рис.6. Области состава системы с положительными и отрицательными значениями функции стабильности

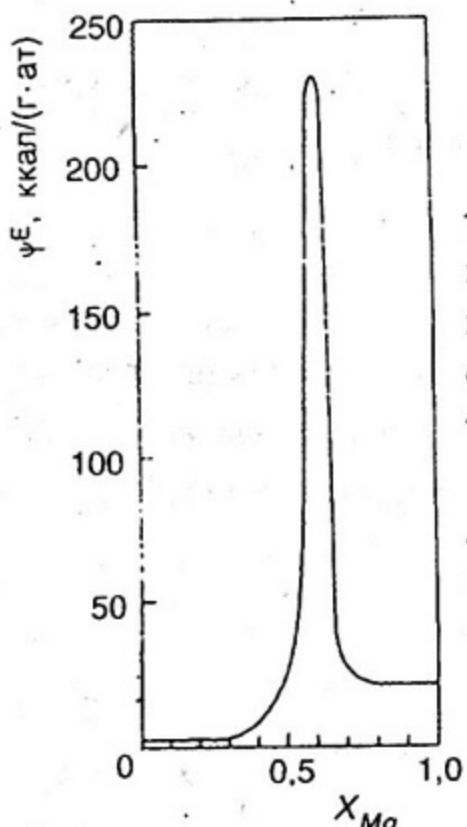


Рис.7. Избыточная стабильность жидкой фазы сплавов Mg-Bi при 700°C [5]

Отсюда

$$\psi = \alpha x_1 x_2 / RT = 1 + (\alpha^E x_1 x_2 / RT). \quad (30)$$

Даркен показал, что в жидкых растворах, имеющих тенденцию к образованию промежуточных твердых фаз при низких температурах, наблюдаются особенно резкие экстремумы избыточной стабильности (рис.7).

С помощью известных термодинамических соотношений легко показать, что функция стабильности

$$\psi = \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2},$$

где a_2 и γ_2 - активность и коэффициент активности компонента 2. Функция стабильности m -компонентной

системы определяется следующим образом [5]:

$$\Psi = x_1 x_2 \dots x_m \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_1 \partial x_i} & \dots & \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_1 \partial x_m} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_i \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_i^2} & \dots & \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_i \partial x_m} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_m \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_m \partial x_i} & \dots & \frac{\partial^2 (G^M / RT)}{\partial x_m^2} \end{vmatrix} = x_1 x_2 \dots x_m D^{(m-1)}, \quad (31)$$

где $D^{(m-1)}$ - детерминант $(m-1)$ порядка, составленный из соответствующих производных свободной энергии смешения. При этом для m -компонентной системы имеет место $(m-1)$ условие стабильности:

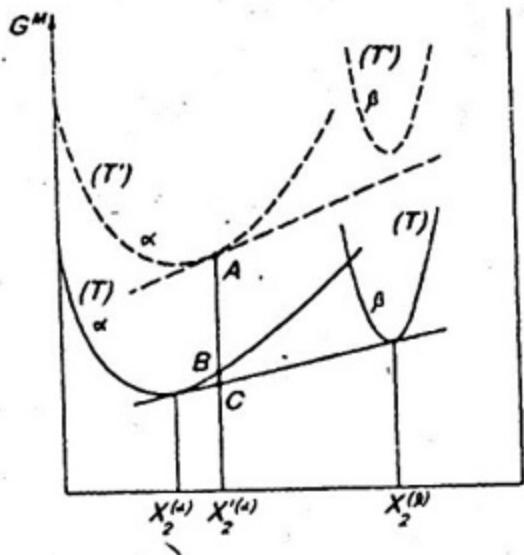
$$D^{(1)} \geq 0; \quad D^{(2)} \geq 0 \dots D^{(m-1)} \geq 0. \quad (32)$$

В соответствии с вышесказанным в выражении для $D^{(m-1)}$ возможны замены вторых производных G^M на Ψ , a_m и γ_m . При любой размерности системы из $\Psi = 0$ можно определить координаты критической точки.

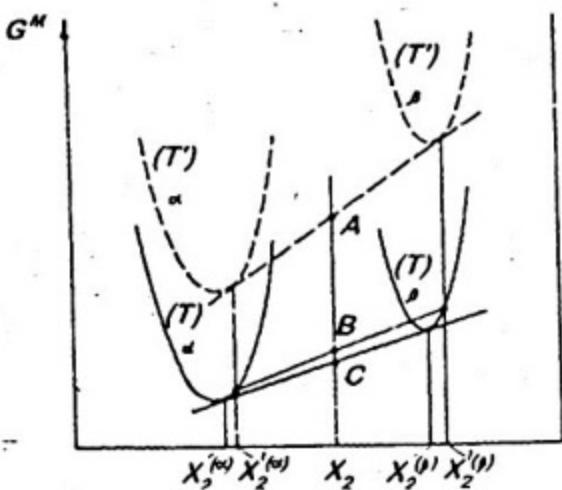
1.3. Термодинамика зарождения фаз

Явление зарождения фазы может рассматриваться как образование зародышей кристаллов новой фазы, способных в дальнейшем расти внутри исходной фазы. Проблемы роста зародышей непосредственно связаны с зарождением, но являются предметом рассмотрения кинетики фазовых превращений [7], [14].

Оценки ΔG как движущей силы превращения могут быть проведены аналогично для процессов зарождения и роста. Первоначально бинарная система находится в равновесии при температуре T' в однофазной области α в случае зарождения (точка A на рис.8,а)



a)



б)

Рис. 8. Графическое представление изменений свободной энергии, связанных с зарождением (а) и ростом (б)

и в двухфазной области $\alpha + \beta$ в случае роста (точка А на рис. 8,б). Резкий переход к температуре T (точка В) переводит систему со временем в равновесие, соответствующее измененным концентрациям (точка С). Трансформация от В к С есть изотермический и изобарический процесс с движущей силой $\Delta G = \Delta G_C - \Delta G_B$.

Традиционно рассматриваются два вида зарождения: гомогенное и гетерогенное. Под гомогенным зарождением понимают образование зародышей в результате флуктуаций: случайных локальных отклонений концентрации избыточного компонента или концентрации точечных дефектов от их равновесных значений или флуктуаций образования комплексов дефектов. Гомогенное зарождение не обусловлено предварительно существовавшими неоднородностями структуры.

На первый взгляд кажется, что зародышем может явиться сколь угодно малая совокупность атомов, которая растет вследствие присоединения атомов исходной фазы. Термодинамический анализ показывает, что это не так.

Классическая теория гомогенного зарождения, первоначально разработанная Фольмером и Вебером, Беккером и Дерингом для

случая конденсации из пара и впоследствии обобщенная на все виды превращений, предполагает, что зародыши, образованные термически активированными флуктуациями, могут обладать различной формой, размером, структурой и составом, а их свойства предполагаются совпадающими с конечным продуктом превращения. Кроме того, предполагается, что зародыши возникают или исчезают в результате ряда бимолекулярных реакций флуктуационного характера.

Определяя изменение свободной энергии при образовании зародыша новой фазы, необходимо учитывать не только изменение удельной свободной энергии фаз Δg_f (см. рис. 1), но и свободную энергию границы раздела. Важно отметить, что атомы на поверхности маленького кристалла имеют большую энергию, чем поверхностные атомы большого кристалла. Таким образом, равновесная температура, при которой атомы присоединяются к поверхности раздела и покидают её, различная для кристаллов разных размеров. Следовательно, частица новой фазы будет находиться в равновесии с исходной фазой тогда, когда её кривизна имеет определенный критический радиус r_{kp} . При большем переохлаждении большая энергия компенсирует свободную поверхностную энергию, поэтому критический радиус уменьшается с увеличением переохлаждения.

Для любой температуры характерно статическое распределение зародышей по размерам, и существуют зародыши максимального размера, большие r_{kp} , способные к существованию и самопроизвольному росту. Гомогенное образование зародышей происходит, когда переохлаждение таково, что существуют способные к самопроизвольному росту зародыши новой фазы, имеющие радиус не меньше критического. Особенностью фазовых превращений в твердом состоянии является существенная роль межфазной границы зародыша критического размера, в окрестности которого локализована не только поверхностная, но также и упругая энергия, роль которой увеличивается с ростом когерентности границы.

Рассмотрим самопроизвольное образование зародыша новой фазы в кристаллической матрице исходной фазы. Для сферического зародыша радиуса r изменение свободной энергии при его образо-

вании складывается из членов, связанных с изменением объемной, поверхностной и упругой энергии [1], [2], [5]-[8], [14], [17], [18]:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{упр}} = -4\pi r^3 \Delta g_V / 3 + 4\pi r^2 \sigma_s + 4\pi r^3 \varepsilon_V / 3, \quad (33)$$

где $\varepsilon_V = E_{\text{упр}} / \Omega$; $E_{\text{упр}} \equiv \text{const} GVU_0^2$, и $\Delta g_V = g_\beta - g_\alpha$ - изменение удельной свободной энергии β -фазы за счет образования зародыша α -фазы; σ_s - удельная поверхностная энергия образования зародыша, необходимая для возникновения в твердой фазе поверхности новой α -фазы; ε_V - удельная упругая энергия, учитывающая энергию деформации при образовании в твердой фазе зародышей новой фазы.

Перепишем выражение (33) в виде суммы двух вкладов - объемного и поверхностного:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 [\Delta g_V - \varepsilon_V] + 4\pi r^2 \sigma_s. \quad (33a)$$

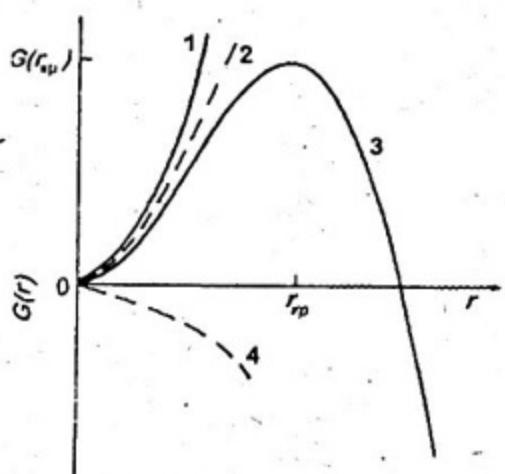


Рис.9. Изменение свободной энергии при образовании зародыша как функция его радиуса

На рис. 9 представлена зависимость ΔG от радиуса зародыша для случая $\Delta g_V > \varepsilon_V$, т.е. $\Delta g_V - \varepsilon_V > 0$ (кривая 3). Для противоположного случая, соответствующего стабильному однофазному состоянию с $\Delta g_V < 0$ или значительному преобладанию вклада упругой энергии, выделение частиц новой фазы энергетически невыгодно, так как все члены

уравнения (33а) больше нуля (кривая 1). Пунктирные кривые 2 и 4 соответствуют первому и второму членам уравнения, а суммарная кривая 3 дает зависимость изменения свободной

энергии от размера зародыша. Радиус критического зародыша определяется из условия $\partial(\Delta G) / \partial r = 0$:

$$r_{kp} = \frac{2\sigma_s}{[\Delta g_V - \varepsilon_V]} \quad (34)$$

Критическая свободная энергия образования зародыша ΔG_{kp} определяется из (33а) и (34), как энергия активации образования активированного комплекса из n_a атомов в переходном состоянии:

$$\Delta G_{kp} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_s^3}{[\Delta g_v - \varepsilon_v]} . \quad (35)$$

При этом число равновесных зародышей критического размера на единицу объема (или вероятность их флюктуационного возникновения) определяется как [18]:

$$n_{kp} = N \exp\left(-\frac{\Delta G_{kp}}{kT}\right), \quad (36)$$

где N - число позиций, где зародыши могут образовываться.

Численные коэффициенты в выражениях (34) и (35) зависят от предположения о наиболее энергетически выгодной форме зародыша. Ниже в разделе 4 рассматривается случай образования зародыша в форме эллипсоида.

Вследствие того, что в соответствии с (3) ΔG превращения зависит от ΔT , размер и количество частиц в зародыше очень чувствительны к переохлаждению.

Использование выражения (3) для оценки Δg_v в формуле (33) дает для r_{kp} и ΔG_{kp} величину пропорциональную $T_o/\Delta T$. Это подтверждает, что с увеличением переохлаждения, т.е. понижением температуры, критический радиус и критическая свободная энергия образования зародыша уменьшаются.

Таким образом, становится ясно, что для образования критического зародыша недостаточно только флюктуации концентрации, но необходима еще и энергетическая флюктуация. Критический зародыш образуется там, где участок исходной фазы размером не меньше критического обладает повышенной энергией не ниже определенного уровня. При этом число атомов, энергия которых выше некоторого уровня пропорционально больцмановскому фактору.

Очевидно, что чем больше флюктуация по уровню энергии, тем меньше ее вероятность в пределах исходной фазы. Так как с увеличением степени переохлаждения уменьшаются размеры критического зародыша и работа его образования, то тем меньше по уровню

энергии и геометрическим размерам требуется флюктуация, на базе которой образуется критический зародыш, и тем больше число таких флюктуаций. Поэтому с ростом степени переохлаждения увеличивается число критических зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема в результате флюктуаций энергии и определяемое выражением (36). Однако с ростом степени переохлаждения уменьшается подвижность атомов, что затрудняет процессы зарождения и роста центров новой фазы.

В реальных условиях более вероятно не самопроизвольное гомогенное зарождение внутри объема исходной фазы, а зарождение на имеющихся поверхностях раздела с другими фазами. Такое зарождение, называемое гетерогенным, представляет предпочтительное образование зародышей в местах исходной фазы с повышенной по отношению к средней величине свободной энергией, которая способствует превращению. Такими потенциальными местами зарождения являются поверхности кристалла и частиц примесей и включений, границы зерен и субзерен исходной фазы, границы двойников, дислокации и дефекты упаковки.

Гетерогенное зарождение не противоречит классической флюктуационной теории образования критических зародышей. Классический пример гетерогенного образования зародыша α -фазы на плоской поверхности произвольного дефекта в исходной β -фазе приведен на рис. 10 [7].

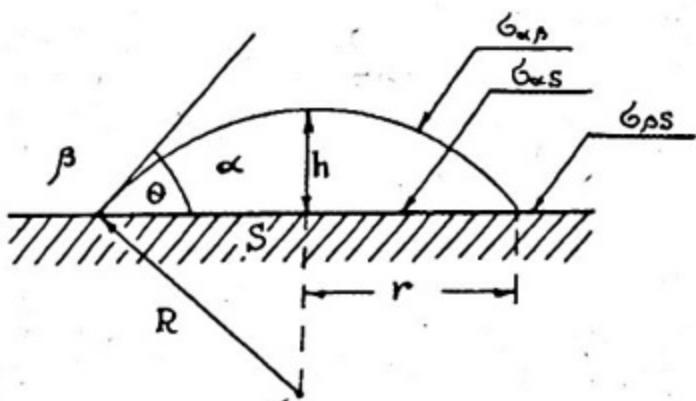


Рис. 10. Гетерогенное образование зародыша на плоской поверхности подложки

В этом случае ускорение процесса зарождения должно определяться уменьшением полной поверхностной свободной энергии, связанной с образованием зародыша. Такое уменьшение возможно то-

гда, когда образование зародыша связано с исчезновением части уже существующей поверхности, свободная энергия которой энергетически облегчает формирование новой поверхности. В рассматриваемом на рис.10 примере исходная β -фаза находится в контакте с твердой поверхностью S . Рассчитаем изменение свободной энергии при образовании зародыша α -фазы, который находится в контакте с S и ограничен участком сферической поверхности радиусом R и участком плоской поверхности S радиусом r . Объем этого зародыша равен $1/3\pi h^2(3R-h)$, площадь контакта с β -фазой равна $2\pi Rh$ и площадь контакта с поверхностью S равна πr^2 . Последняя величина равна площади границы β -фазы с S , которая исчезает при формировании α -области. Если $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha S}$, $\sigma^{\beta S}$ - удельные поверхностные энергии для различных границ раздела, то для сферического сегмента с контактным углом θ условие статического равновесия имеет вид:

$$\sigma^{\alpha S} = \sigma^{\beta S} + \sigma^{\alpha\beta} \cos\theta \quad (0 \leq \theta \leq \pi). \quad (37)$$

Если угол θ лежит вне указанных пределов, равновесие сил поверхностного натяжения и, соответственно, образование сферического зародыша невозможно.

По аналогии с выражением (33) изменение свободной энергии при образовании зародыша можно записать в виде:

$$\Delta G = -1/3\pi h^2(3R-h)(\Delta g_v - \epsilon_v) + 2\pi Rh \sigma^{\alpha\beta} + \pi r^2 (\sigma^{\beta S} - \sigma^{\alpha S}). \quad (38)$$

С учетом (37) и $h = R(1-\cos\theta)$, а $r = R \sin\theta$ выражение (38) принимает вид:

$$\Delta G = \pi^2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) [-R(\Delta g_v - \epsilon_v) + \sigma^{\alpha\beta}]. \quad (39)$$

При этом значение критического радиуса R_{kp} , определяемого из условия $\partial(\Delta G)/\partial R = 0$, полностью совпадает с величиной определяемой выражением (34) и полученной в рамках классической теории гомогенного зарождения.

Критическая свободная энергия образования зародыша в форме сегмента с критическим размером $R_{kp} = 2\sigma^{\alpha\beta}/(\Delta g_v - \epsilon_v)$ определяется из (39):

$$\Delta G_{kp} = \frac{4}{3}\pi \frac{(\sigma_s^{\alpha\beta})^3}{(\Delta g_\nu - \varepsilon_\nu)^2} \cdot f(\theta), \quad (40)$$

где $f(\theta) = 2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta = (2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2$.

Из сравнения этого выражения с (35) следует, что влияние поверхности S приводит к понижению свободной энергии образования соответствующего критического зародыша. Это понижение характеризуется множителем $f(\theta)/4$. При $\theta > 0$ этот множитель всегда положителен, и поэтому присутствие подложки не может привести к образованию стабильного зародыша только при условии $\Delta g_\nu - \varepsilon_\nu < 0$. При $\theta \rightarrow 0$ свободная энергия уменьшается до нуля, а при $\theta \rightarrow \pi$ $f(\theta)/4 \rightarrow 1$, т.е. свободная энергия гетерогенного зародыша приближается к энергии гомогенного зарождения.

Рассмотренная модель гетерогенного зарождения в реальных ситуациях усложняется наличием на плоской поверхности S шероховатости. Кроме того, в реальных ситуациях следует рассмотреть возможность образования зародышей на поверхностях, разделяющих два зерна, и на стыке трех и более зерен (рис.11). В случае границы двух зерен с плоской поверхностью раздела (рис.11,а) задача становится подобной изображенной на рис.10.

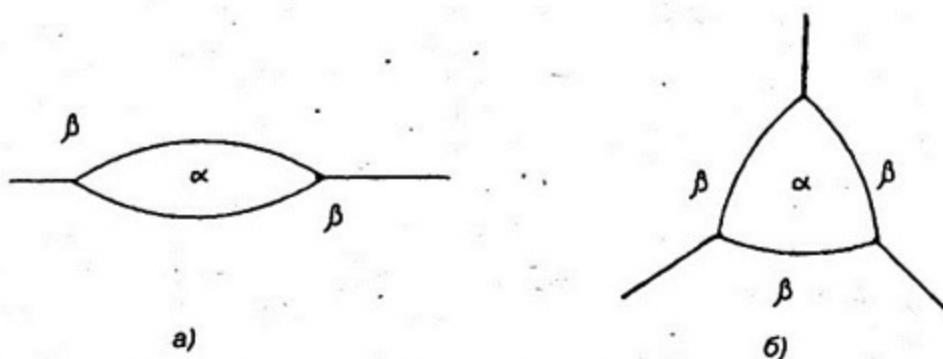


Рис.11. Гетерогенное образование зародыша на стыке двух (а) и трех (б) зерен β -фазы

Зародыш имеет форму симметричной двояковыпуклой сферической линзы с таким же критическим радиусом каждой ее части, а свободная энергия образования такого критического зародыша определяется выражением (40), умноженным на два. Аналогичным об-

разом определяются R_{kp} и ΔG_{kp} для случая, изображенного на рис. 11.6, однако получаемые выражения являются весьма громоздкими [7].

Вопросы и задачи к главе 1

1. Сформулировать условия и критерии равновесия фаз для закрытых систем. Нарисовать в пространстве T , P , x геометрическое место равновесия двух и трех фаз.
2. Показать изменение теплоемкости с изменением температуры для систем с фазовыми переходами I и II рода (например, для чистого железа с учетом полиморфных и магнитных превращений).
3. Дать развернутое определение процесса фазового превращения.
4. Что является термодинамическим стимулом и движущей силой фазового превращения? Дать различные варианты аналитического и графического представления движущей силы.
5. Какими соотношениями задается связь между скачками производных при фазовых превращениях I и II рода?
6. Дать классификацию фазовых переходов по составу и структуре фаз, образующихся в результате превращения.
7. Сформулировать условия и критерии стабильности образующихся в процессе фазового превращения фаз.
8. Провести оценки вероятности флуктуаций состава системы, включающей N_A атомов для $T = 300\text{K}$, $x_i = 0,5$ в приближении регулярных растворов с $\Omega = 0,1 \text{ эВ}$.
9. Для приведенных в п.8 условий рассчитать значения функций стабильности Ψ .
10. Как учесть упругие характеристики среды при расчете упругого вклада, учитывающего энергию деформации при образовании зародышей новой фазы? Оценить величину ε_c с этих позиций.
11. Оценить относительную концентрацию равновесных зародышей критического размера на единицу объема исходной фазы для $T = 500\text{K}$ при переохлаждении $\Delta T = 50\text{K}$, $\Delta H_{np} = 0,1 \text{ эВ}$, $\sigma_s = 10^2 \text{ эрг}/\text{см}^2$.

12. Получить выражение для критического размера модельной капли жидкой фазы, образующейся в паре.
13. Получить выражение для критического размера и критической энергии образования зародыша кубической формы при гомогенном зарождении.

2. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВАХ

2.1. Параметры, характеризующие упорядочение атомов в сплавах

Экспериментальные исследования показывают, что в ряде сплавов стехиометрического состава при достаточно низких температурах осуществляется распределение атомов каждого сорта в кристаллической решетке по узлам определенного типа. Сплав, находящийся в таком состоянии, является упорядоченным. При повышении температуры наблюдается переход части атомов со "своих" узлов на "чужие", и в некоторых случаях еще до достижения температуры плавления концентрации атомов на узлах различных типов становятся одинаковыми, т.е. сплав является неупорядоченным. Критическая температура T_k , при которой совершается такой переход, называется температурой фазового перехода порядок—беспорядок или температурой упорядочения.

Упорядоченный сплав в отличие от неупорядоченного обладает трансляционной симметрией. А в неполностью упорядоченном сплаве симметрией обладают вероятности замещения узлов разного типа различными атомами. Указанная симметрия изменяется при фазовом переходе порядок—беспорядок. При этом возможны случаи, когда вероятности замещения узлов при переходе изменяются скачком и имеет место фазовый переход I рода, или эти вероятности изменяются непрерывно, и тогда переход такого типа является переходом II рода.

Если упорядоченное распределение атомов определенного сорта по соответствующим подрешеткам повторяется во всех элементарных ячейках кристалла, то возникающее состояние называется дальним порядком.

Введем параметр, характеризующий упорядочение в сплаве и называемый степенью дальнего порядка. Рассмотрим бинарный сплав замещения, состоящий из N атомов, занимающих N узлов, и содержащий N_A атомов A и N_B атомов B . Кристаллическая решетка

может быть разделена при этом на две подрешетки, образованные соответственно из $N^{(1)}$ узлов первого типа, законных для атомов A , и $N^{(2)}$ узлов второго типа, законных для атомов B . При этом $N_A + N_B = N^{(1)} + N^{(2)} = N$. Обозначим относительные концентрации атомов через $x_A = N_A / N$ и $x_B = N_B / N$, а относительные концентрации узлов первого и второго типа через $v = N^{(1)} / N$ и $1-v = N^{(2)} / N$, при этом $x_A = v$ и $x_B = 1-v$ для сплавов стехиометрического состава. Обозначим через $N_A^{(1)}$, $N_A^{(2)}$, $N_B^{(1)}$, $N_B^{(2)}$ соответственно число атомов A и B на узлах первого и второго сорта. Тогда

$$\left. \begin{aligned} N_A^{(1)} + N_A^{(2)} &= N_A; & N_B^{(1)} + N_B^{(2)} &= N_B; \\ -N_A^{(1)} + N_B^{(1)} &= \bar{N}^{(1)}; & N_A^{(2)} + N_B^{(2)} &= N^{(2)}. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Введем вероятности замещения атомами A и B узлов первого и второго типа, определяемые формулами:

$$\left. \begin{aligned} p_A^{(1)} &= N_A^{(1)} / N^{(1)}, & p_B^{(1)} &= N_B^{(1)} / N^{(1)}, \\ p_A^{(2)} &= N_A^{(2)} / N^{(2)}, & p_B^{(2)} &= N_B^{(2)} / N^{(2)}. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Эти вероятности являются так называемыми априорными вероятностями, т.е. они определяются для каждого узла независимо от того, какими атомами заняты другие узлы. В неупорядоченных сплавах $p_A^{(1)} = P_A^{(2)} = x_A$, $p_B^{(1)} = p_B^{(2)} = x_B$, т.е. все узлы характеризуются одинаковыми парами вероятностей x_A и x_B замещения их атомами A и B и, следовательно, относятся к одному типу. В упорядоченных сплавах возникают подрешетки узлов разных типов с разными наборами вероятностей замещения их атомами A и B .

Из (41) и (42) следует, что вероятности удовлетворяют следующим соотношениям:

$$p_A^{(1)} + p_B^{(1)} = 1; \quad p_A^{(2)} + p_B^{(2)} = 1; \quad v p_A^{(1)} + (1-v) p_A^{(2)} = x_A. \quad (43)$$

Очевидно, что введенные в выражениях вида (42) вероятности эквивалентны величинам, обозначающим долю мест, занимаемых "своими" или "чужими" атомами [4], [9], [10].

Определим степень дальнего порядка следующим образом:

$$\alpha = \frac{p_A^{(1)} - x_A}{1 - v}; \quad (44)$$

для сплавов стехиометрического состава α можно получить из (43) с использованием (42):

$$\alpha = \frac{p_A^{(1)} - x_A}{1 - x_A} = 1 - \frac{p_B^{(1)}}{x_B} \quad (44a)$$

или эквивалентную форму:

$$\alpha = \frac{p_B^{(2)} - x_B}{1 - x_B} = 1 - \frac{p_A^{(2)}}{x_A} \quad (44b)$$

Из (44) вероятности могут быть выражены через α и концентрации атомов:

$$\left. \begin{array}{l} p_A^{(1)} = x_A + \alpha x_B; \quad p_B^{(1)} = x_B (1 - \alpha); \\ p_A^{(2)} = x_A (1 - \alpha); \quad p_B^{(2)} = x_B + \alpha x_A. \end{array} \right\} \quad (45)$$

Из определения степени дальнего порядка видно, что α связана с вероятностью замещения, а следовательно, в соответствии с (42) с числом атомов разного сорта, занимающих узлы различного типа, и, таким образом, α действительно характеризует дальний порядок в сплаве. Как видно из (44) и (44a, б), для полностью разупорядоченных сплавов, где $p_B^{(1)} = x_B$ или $p_A^{(1)} = x_A$; $p_B^{(2)} = x_B$; $p_A^{(2)} = x_A$, α обращается в нуль, а для полностью упорядоченного сплава стехиометрического состава, где $p_A^{(2)} = 0$ и $p_B^{(1)} = 0$, $\alpha_{max} = 1$.

Из формул (44a, б) видно, что при различных соотношениях $p_i^{(1,2)}$ и x_i α как функция состава, для сплавов с $v = 1/2$ и $v = 1/4$ имеет вид, представленный на рис. 12.

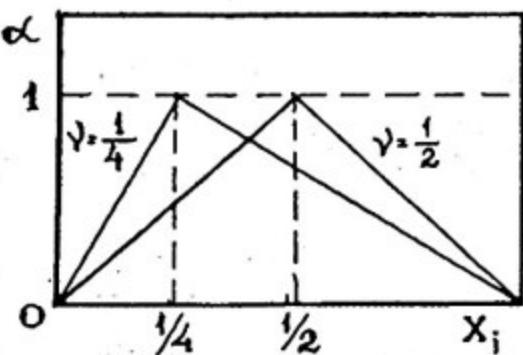


Рис. 12. Концентрационная зависимость степени дальнего порядка

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что степень дальнего порядка не полностью определяет характер взаимного расположения атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки. Различия по энергиям взаимодействия между атомами разного сорта может оказаться достаточным для того, чтобы вблизи каждого из атомов оказались преимущественно соседи другого сорта, даже если в целом в твердом растворе не существует дальнего порядка. Такое распределение атомов называется ближним порядком. В простейших случаях ближний порядок распространяется на одну-две координационные сферы, хотя иногда корреляция ощущается и на более далеких расстояниях.

В соответствии с классической теорией ближнего порядка, впервые разработанной Бёте, степень ближнего порядка σ определяется через количество разноименных пар атомов N_{AB} в сплаве следующим образом:

$$\sigma = \frac{N_{AB} - (N_{AB})_{\min}}{(N_{AB})_{\max} - (N_{AB})_{\min}}, \quad (46)$$

где индексы \max и \min относятся к обозначению количества пар $A-B$ в полностью упорядоченном и неупорядоченном сплавах соответственно. В такой форме представления пределы изменения степени ближнего порядка $0 \leq \sigma \leq 1$ [4], [19].

Существуют и другие выражения для параметра ближнего порядка. Так, мерой ближнего порядка по Каули является отношение числа пар разноименных атомов для i -й координационной сферы (или числа разноименных связей) $(N_{AB})_i$ к $(N_{AB})_{\min}$. В связи с этим степень ближнего порядка для i -й координационной сферы определяется следующим образом [19]:

$$\sigma_i = 1 - \frac{(N_{AB})_i}{(N_{AB})_{\min}}. \quad (47)$$

Из такого определения параметра ближнего порядка следует, что $\sigma_i < 0$, если ближайшими соседями являются разноименные атомы, $\sigma_i > 0$, если ближайшие соседи - атомы одного сорта.

Из простых статистических соображений $(N_{AB})_{\max}$ равно общему числу связей в кристалле (т.е. в предположении, что все связи разноименные), а $(N_{AB})_{\min}$ для полностью разупорядоченного кристалла равно вероятности того, что атомы A и B являются ближайшими соседями, т.е. $x_A x_B + x_B x_A = 2 x_A x_B$, умноженному на общее число связей в кристалле. Следовательно

$$(N_{AB})_{\max} = zN/2; \\ (N_{AB})_{\min} = 2 x_A x_B zN/2 = x_A x_B zN, \quad (48)$$

где z - координационное число.

В этом случае можно, например, из (46) вычислить число разноименных пар в сплаве с ближнем порядком σ :

$$N_{AB} = zN[\sigma/2 + x_A x_B(1-\sigma)]. \quad (49)$$

В общем случае ближний порядок должен характеризоваться параметрами корреляции для разных координационных сфер, учитывающими зависимость вероятности замещения атомами A и B узлов данного типа от размещения атомов на других узлах (в отличие от априорных вероятностей). Только учет корреляции позволяет объяснить, что степень ближнего порядка в отличие от степени дальнего порядка не обращается в нуль в точке фазового перехода T_c .

2.2. Термодинамическая теория упорядочения (фазовых переходов II рода)

Переход неупорядоченного сплава в состояние с дальним порядком, совершающийся при температуре T_c , может быть как фазовым переходом первого, так и второго рода. В случае перехода первого рода (например, в сплавах AuCu и Cu₃Au) степень дальнего порядка α изменяется скачком от нуля до некоторого конечного значения. При этом скачкообразно изменяются свойства сплава, которые выражаются через первые производные свободной энергии по p и T (объем, энтропия), что приводит к появлению теплоты перехода. При переходе второго рода (например, β -латуни) α меняется непрерывно, увеличиваясь от нуля до максимального значения при пони-

жении температуры. Объем и энтропия при этом также изменяется непрерывно (см. раздел 1.1.). Темплота перехода отсутствует. При T_c скачкообразно изменяются теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения, а также симметрия кристаллической решетки, так как исчезают какие-либо элементы симметрии в распределении вероятностей замещения узлов атомами разных сортов.

Возможны два пути развития теории упорядочения, один из которых приводит к построению термодинамической, а другой статистической теории упорядочения. При построении термодинамической теории упорядочения не используются какие-либо конкретные атомные модели сплава. Эта теория базируется на учете свойств симметрии кристалла и на применении общих термодинамических соотношений. При этом исследования температурной и концентрационной зависимости α можно проводить вблизи точки фазового перехода, постулируя возможность фазового перехода второго рода и используя разложение термодинамических функций по малому параметру α , или проводить термодинамическое рассмотрение в противоположном предельном случае почти полностью упорядоченного сплава. Второй вариант не предполагает заранее существование фазовых переходов определенного рода и разложение может быть проведено в рамках термодинамической теории благодаря тому, что в этом случае концентрации "чужих" атомов на узлах каждого сорта малы и могут быть выбраны в качестве параметров. В настоящем разделе рассматривается первый вариант термодинамической теории упорядочения¹ [9], [10], [20].

Статистические теории упорядочения основаны на использовании определенной упрощенной атомной модели сплава, и её разновидности представлены в следующем разделе.

Предположим, что в бинарном упорядочивающемся сплаве *A-B* типа замещения переход порядок—беспорядок является фазовым переходом второго рода. В этом случае в неупорядоченной фазе при

¹ Детальное изложение термодинамической теории почти полностью упорядоченных сплавов изложено в [9] и выходит за рамки настоящего пособия.

температуре T близкой к T_c степень дальнего порядка α мала и может рассматриваться как малый параметр. Разложим в ряд по степеням α свободную энергию сплава $G(T, P, x_A, \alpha)$. При этом положим, что α может принимать не только равновесные значения, однозначно определяемые из условия минимума G при заданных T, P, x_A , но и неравновесные значения. Ограничиваюсь областью состояний с малыми значениями α , сохраним в разложении члены до четвертого порядка включительно:

$$G(T, P, x_A, \alpha) = G_0 + A_1 \alpha + 1/2(A_2 \alpha^2) + 1/3(A_3 \alpha^3) + 1/4(A_4 \alpha^4), \quad (50)$$

где коэффициенты разложения являются функциями T, P, x_A .

Для сплавов с фазовым переходом второго рода замена α на $-\alpha$ соответствует переименованию узлов первого и второго типов (исходя из соображений симметрии кристаллической решетки, например, β -латуни), не приводя к изменению свободной энергии. Следовательно, в разложении (50) члены с нечетными степенями α должны отсутствовать, т.е. A_1 и A_3 тождественно обращаться в нуль. Тогда

$$G(T, P, x_A, \alpha) = G_0 + 1/2(A_2 \alpha^2) + 1/4(A_4 \alpha^4). \quad (51)$$

Равновесное значение степени дальнего порядка в сплаве при данных T, P и x_A определяется из условий минимума G :

$$\partial G / \partial \alpha = \alpha (A_2 + A_4 \alpha^2) = 0; \quad (52)$$

$$\partial^2 G / \partial \alpha^2 = A_2 + 3A_4 \alpha^2 > 0. \quad (53)$$

Уравнение (52) имеет решение $\alpha=0$, соответствующее неупорядоченному состоянию сплава, и решение

$$\alpha^2 = -A_2 / A_4, \quad (54)$$

соответствующее упорядоченному состоянию. Таким образом, в неупорядоченном состоянии минимум G соответствует $\alpha=0$ и $A_2 > 0$. Подставляя (54) в (53) находим, что в упорядоченном состоянии $A_2 < 0$, а минимуму G соответствует не равное нулю значение α (рис.13).

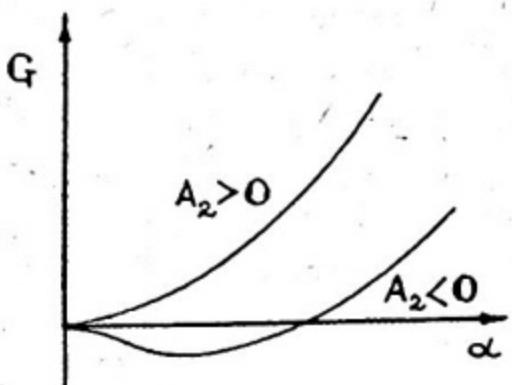


Рис. 13. Зависимость свободной энергии от степени дальнего порядка

Следовательно, при переходе через точку упорядочения A_2 меняет знак, а в самой этой точке $A_2(T, P, x_A)=0$, что является уравнением поверхности точек перехода порядок-беспорядок в пространстве T, P, x . В самой точке перехода $\alpha=0, A_2=0$ и $\partial^2 G / \partial \alpha^2 = 0$. Поэтому для того, чтобы эта точка соответствовала устойчивому состоянию, т.е. G имела минимум, необходимо, чтобы в ней выполнялось условие $A_4 > 0$. Это условие должно выполняться также и в окрестности T_k .

Выясним теперь, как зависит равновесное значение α от T в упорядоченной фазе вблизи T_k . Предположим, что при заданных P и x_A функцию $A_2(T)$ можно разложить в ряд по степеням $T - T_k$ и при малых значениях $T - T_k$ ограничиться линейным членом разложения:

$$A_2 = \alpha(T - T_k). \quad (55)$$

При этом постоянный коэффициент $a > 0$, так как для неупорядоченной фазы, т.е. для $T \geq T_k, A_2 > 0$. Подставляя (55) в (54) и ограничиваясь нулевым членом A_4^0 разложения A_4 по $T - T_k$, получаем:

$$\alpha^2 = a(T - T_k) / A_4^0. \quad (56)$$

Таким образом, в упорядоченных сплавах, в которых переход порядок-беспорядок является фазовым переходом второго рода, при заданных P и x_A вблизи $T_k \quad \alpha \approx \sqrt{T_k - T}$. Подставляя (56) в (51) и учитывая (55), получим для равновесных состояний упорядоченного сплава

$$G(T, P, x_A) = G_o - a^2 (T - T_k)^2 / 4A_4^0 \quad (\text{при } T \leq T_k), \quad (57)$$

где $G_o(T, P, x_A)$ - свободная энергия неупорядоченного сплава.

Из (57) можно получить выражения для производных свободной энергии по температуре для упорядоченного состояния:

$$\partial G / \partial T = \partial G_o / \partial T + \alpha^2 (T_k - T) / 2 A_4^o ; \quad (58)$$

$$\partial^2 G / \partial T^2 = \partial^2 G_o / \partial T^2 - \alpha^2 / 2 A_4^o . \quad (59)$$

Отсюда видно, что, как и должно быть для фазовых переходов второго рода, G и её первая производная в точке перехода изменяются непрерывно, а вторая производная - скачкообразно. Энтропия упорядоченного сплава $S = -\partial G / \partial T$ будет равна

$$S = S_o - \alpha^2 (T_k - T) / 2 A_4^o , \quad (60)$$

где $S_o = -\partial G_o / \partial T$. Скачок теплоемкости $c_p = T (\partial S / \partial T)_p$, соответствующий переходу из упорядоченного в неупорядоченное состояние, при $T = T_k$ равен:

$$\Delta c_p = c_p|_{T_p=0} - c_p|_{T_p+0} = \alpha^2 T_k / 2 A_4^o . \quad (61)$$

Таким образом, скачок теплоемкости является конечным, причем, поскольку $A_4^o > 0$, $\Delta c_p > 0$, т.е. при переходе в упорядоченное состояние теплоемкость увеличивается. Не представляет трудностей рассчитать скачки также и других величин.

Теперь получим концентрационную зависимость степени дальнего порядка при постоянных T и P вблизи T_k . Для этого проинтегрируем α^2 из (56), рассматриваемую как функцию T и x_A вдоль кривой фазового перехода в плоскости T, x_A при постоянном P :

$$\frac{\partial \alpha^2}{\partial x_A} = \frac{a}{A_4^o} \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x_A} . \quad (62)$$

Интегрируя (62) по x_A от x_A^o до x_A при условии, что при $x_A = x_A^o$, $\alpha = 0$ получаем:

$$\alpha^2 = \frac{a}{A_4^o} \cdot \frac{\partial T_k}{\partial x_A} \cdot (x_A - x_A^o) . \quad (63)$$

Следовательно, при малых $(x_A - x_A^o)$ имеем $\alpha \approx \sqrt{|x_A - x_A^o|}$.

Кривая фазовых переходов второго рода, не может окончиться в некоторой точке плоскости T, x . Это связано с тем, что линия точек фазовых переходов второго рода разделяет области существования фаз с различной симметрией, между которыми не может быть непрерывного перехода, так как симметрия не может непрерывно изменяться. Как показано в [20], в упорядочивающихся твердых растворах линия точек фазовых переходов второго рода в некоторой точке, называемой критической точкой переходов второго рода, может переходить в кривую распада, которая является линией фазового перехода первого рода. Диаграмма состояния в плоскости T, x вблизи такой точки изображена на рис.14.

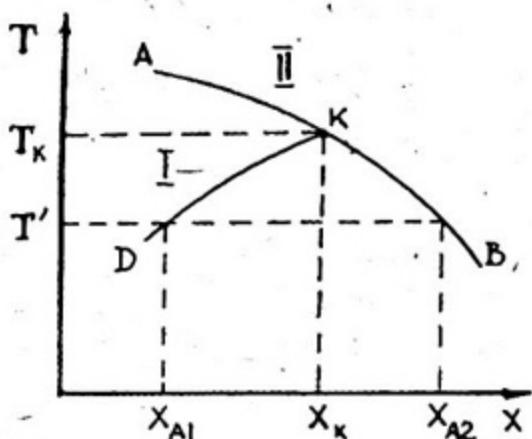


Рис.14. Переход линии фазовых переходов II рода в кривую распада

Здесь AK - линия точек фазового перехода второго рода, которая в критической точке К переходит в кривую распада KB . Выше кривой AB расположена область II неупорядоченной фазы. Область I соответствует области существования упорядоченной фазы, а область между кривыми KB и KD является двухфазной областью. Таким образом, при $T=T'$ для состояний, находящихся в этой области, сплав распадается на упорядоченную фазу состава x_{A1} и неупорядоченную фазу состава x_{A2} . Особенности фазовых переходов порядок—беспорядок I рода рассматриваются ниже.

2.3. Статистическая теория упорядочения

В отличие от термодинамической теории в статистической теории используется конкретная атомная модель сплава, на основе которой определяется приближенное выражение для свободной эн-

гии и находятся равновесные свойства системы. При этом удается получить результаты, справедливые во всей области изменения степени дальнего порядка и состава. Входящие в статистическую теорию энергетические параметры могут быть связаны с энергиями взаимодействия атомов и с величинами, характеризующими структуру сплава. В статистической теории возможно исследовать не только дальний, но и ближний порядок, определив температурную и концентрационную зависимости параметров корреляции в различных координационных сферах.

В рассматриваемой в настоящем разделе статистической теории упорядочения используется приближенная модель парного взаимодействия атомов, основанная на предположении, что теплоту образования (смешения) сплава можно представить в виде суммы энергий взаимодействия пар атомов, т.е. конфигурационного вклада, зависящего от расположения атомов, а энтропия смешения также представляется в виде большинского конфигурационного вклада. В этом случае конфигурационная свободная энергия смешения сплава выражается как

$$G_K^M = H_K^M - TS_K^M = H_K^M - kT \ln W_K, \quad (64)$$

где W_K - число различных способов пространственного размещения атомов, необходимых для реализации данного макросостояния, т.е. соответствующая термодинамическая вероятность. Индексы при всех термодинамических величинах означают учет только конфигурационных вкладов.

Наиболее простым методом расчета свободной энергии является квазихимический метод, согласно которому учитываются взаимодействия только ближайших соседей. Квазихимический метод дает возможность удовлетворительного объяснения ряда явлений, происходящих в упорядочивающихся сплавах.

Рассмотрим конфигурационную энталпию бинарного твердого раствора замещения $A-B$. Обозначим через E_{AA} , E_{BB} и E_{AB} энергии взаимодействия (связи) пар атомов $A-A$, $B-B$ и $A-B$ соответственно, а соответствующее количество пар атомов на 1 г-атом раствора (или число связей) N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} . В этих обозначениях

$$H_K = N_{AA} E_{AA} + N_{BB} E_{BB} + N_{AB} E_{AB}. \quad (65)$$

Если z -координационное число для первой координационной сферы, то количество атомов сорта A и B , занятых в указанных парах, можно вычислить следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= \frac{N_{AB}}{z} + \frac{2N_{AA}}{z}; \\ N_B &= \frac{N_{AB}}{z} + \frac{2N_{BB}}{z}. \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Отсюда N_{AA} и N_{BB} можно выразить через N_A , N_B , N_{AB} и z :

$$\left. \begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB}); \\ N_{BB} &= \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB}). \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Подставляя (67) в (65), получим

$$H_K = \frac{1}{2}N_A z E_{AA} + \frac{1}{2}N_B z E_{BB} + N_{AB}[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})] \quad (68)$$

Первые два члена этого соотношения представляют энталпии чистых компонентов A и B и, следовательно, последний член представляет теплоту смешения раствора:

$$H_K^M = N_{AB}[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})]. \quad (69)$$

Рассмотрим упорядочение в бинарном сплаве $A-B$, имеющем одинаковое число $N/2$ узлов первого и второго типа, причем каждый узел данного типа окружен только узлами другого типа. Ограничимся случаем сплавов типа β -латуни с объемно центрированной кубической решеткой и координационным числом для первой координационной сферы $z=8$. Корреляцию в сплаве учитывать не будем. Такого типа статистическая теория упорядочения была развита в работах Горского, а также Брегга и Вильямса.

число пар атомов в сплаве $zN/2$. Вероятность пары $A-B$ складывается из произведения априорных вероятностей (в приближении, не учитывая корреляцию) $p^{(1)}_A p^{(2)}_B$ и $p^{(1)}_B p^{(2)}_A$. Эта вероятность соответствует ситуации, когда разноименные пары образуются из атомов A , находящихся на узлах первого типа, и атомов B , находящихся на узлах второго типа, а также из атомов A , находящихся на узлах второго типа, и атомов B , находящихся на узлах первого типа, т.е. на "чужих" узлах. Таким образом,

$$N_{AB} = zN(p^{(1)}_A p^{(2)}_B + p^{(1)}_B p^{(2)}_A)/2. \quad (70)$$

Используя выражение априорных вероятностей из (5), получаем:

$$N_{AB} = zN [2x_A x_B (1-\alpha+\alpha^2) + \alpha(x_A^2 + x_B^2)]/2, \quad (70a)$$

а для рассматриваемой структуры стехиометрического состава с $x_A = x_B = 1/2$ и $z = 8$

$$N_{AB} = 2N(1+\alpha^2), \quad (70b)$$

что позволяет получить для H_K^M в соответствии с формулой (69) выражение:

$$H_K^M = 2N(1+\alpha^2) \Delta E, \quad (71)$$

где $\Delta E = [E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2]$.

Величина W_K в выражении (64) есть вероятность состояния, в котором N_A атомов A и N_B атомов B распределены между "своими" и "чужими" узлами как произведение вероятностей $W^{(1)}$ и $W^{(2)}$, соответствующих числу способов распределения заданного числа и типа атомов на узлах первого и второго типов. Так как

$W^{(i)} = \frac{(\frac{N}{2})!}{N_A^{(i)}! N_B^{(i)}!}$, можно получить следующее выражение для W_K :

$$W_K = W^{(1)} W^{(2)} = \frac{(N/2)!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \cdot \frac{(N/2)!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}. \quad (72)$$

Подставляя в (72) выражения (42) и (45) с учетом $N^{(1)}=N^{(2)}=N/2$ и $x_A=x_B=1/2$ и используя приближение Стирлинга, получим:

$$S_K^M = k \ln W_K = R \{ \ln 2 - [(1+\alpha) \ln(1+\alpha) + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)]/2 \} \quad (73)$$

В пределе при $\alpha \rightarrow 0$, $S_K^M \rightarrow R \ln 2$, что представляет энтропию полностью неупорядоченного раствора [4], [12].

Таким образом, конфигурационная свободная энергия (64) в рассматриваемом приближении имеет вид функции T и α :

$$G_K^M = 2N(1+\alpha^2)\Delta E - RT \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2}[(1+\alpha) \ln(1+\alpha) + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)] \right\} \quad (74)$$

Равновесное значение степени дальнего порядка α можно найти из условия равновесия $\partial G_K^M / \partial \alpha = 0$:

$$4 \Delta E \alpha + \frac{kT}{2} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = 0. \quad (75)$$

Критическая температура перехода T_K определяется из (75) как предельная при $\alpha \rightarrow 0$. В простейшем приближении можно разложить второй член выражения (75) по степеням α и при малых значениях α ограничиться лишь членами первого порядка:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \cong 2\alpha, \quad (75a)$$

так как $\ln x = 2 \left[\frac{x-1}{x+1} + \frac{(x-1)^3}{3(x+1)^3} + \dots \right]$.

В этом случае из (75) получаем для регулярного раствора:

$$T_K = -\frac{4\Delta E}{k} \quad \text{или} \quad T_K = -\frac{\Omega}{2R}. \quad (76)$$

Таким образом, в рамках использованной модели получаем, что величина T_K зависит от соотношения между энергиями парного взаимодействия атомов, а дальний порядок может иметь место только в случае $\Delta E < 0$, т.е. $E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB})/2$, что соответствует наиболее

стабильному состоянию, когда атомы одного сорта окружены преимущественно атомами другого сорта. ΔE в этом случае играет роль энергии упорядочения.

Подставляя значение ΔE из (76) в выражение (75), получаем следующий приближенный вид температурной зависимости степени дальнего порядка (рис. 15):

$$2\alpha \frac{T_K}{T} = \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \quad \text{или} \quad \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = \exp(2\alpha \frac{T_K}{T}). \quad (77)$$

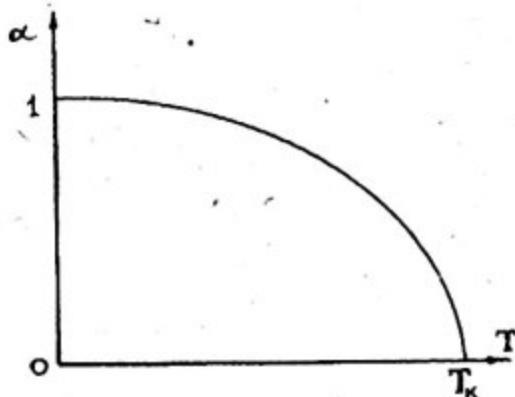


Рис. 15. Температурная зависимость степени дальнего порядка для сплавов со стехиометрией AB и $z=8$

Использование в разложении (75а) кубических членов позволяет из (77) получить температурную зависимость α в виде

$$2\alpha \frac{T_K}{T} \approx 2[\alpha + \frac{\alpha^3}{3}] \quad \text{или} \quad \alpha^2 = 3(\frac{T_K}{T} - 1). \quad (78)$$

согласующемся с результатом (56) термодинамической теории упорядочения.

Приведенная на рис. 15 температурная зависимость α удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для конкретных структур. Дальнейшее улучшение модели заключается в использовании статистических теорий, учитывающих корреляцию в сплавах. Вычислительные методы, используемые в этих теориях детально рассматриваемые в [9], [10], являются слишком громоздкими для рассмотрения в настоящем пособии.

Как следует из рис. 15, α близка к единице при низких температурах и быстро уменьшается только при $T \rightarrow T_K$. Эта особенность типична для явлений, в которых участвуют большие группы атомов.

что соответствует принадлежности фазовых переходов при упорядочении к гомогенным или непрерывным превращениям.

Из вида выражения (73) следует, что энтропия изменяется непрерывно при переходе через критическую точку T_K , соответствующую в формуле (73) переходу от $\alpha < 0$ к $\alpha > 0$ через $\alpha = 0$. Следовательно, теплота перехода равна нулю, и в рассматриваемой структуре превращение порядок—беспорядок является фазовым переходом второго рода. Скачок теплоемкости при этом переходе может быть рассчитан следующим образом

$$\Delta c_p = (c_p)_{T \cdot T_K} - (c_p)_{T \cdot T_K},$$

где индексы $T \cdot T_K$ и $T \cdot T_K$ означают проведение оценки c_p при $\alpha > 0$ и $\alpha = 0$, соответственно.

Используя выражения (71), (76) и (78), получаем

$$(c_p)_{T \cdot T_K} = \left(\frac{\partial H_K^M}{\partial T} \right)_p = 2N\Delta E \left(\frac{\partial \alpha^2}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} N \cdot k \frac{T_K^2}{T^2}. \quad (79)$$

Учитывая, что при $\alpha = 0$, $\partial \alpha^2 / \partial T = 0$, при $T \rightarrow T_K$ получаем

$$\Delta c_p = \frac{3}{2} N \cdot k = \frac{3}{2} R, \quad (80)$$

что соответствует конечному скачку конфигурационной теплоемкости при фазовых переходах II рода.

В рамках тех же предположений можно проиллюстрировать решение задачи упорядочения для сплавов, у которых числа узлов первого и второго типа являются неодинаковыми, например, для сплавов с гранецентрированной кубической решеткой типа AB_3 . Будем считать, что узлами, законными для атомов A , являются вершины кубических ячеек, а для атомов B — центры их граней. В этом случае узлов первого типа в три раза меньше, чем второго, и их концентрация $v=1/4$. Координационное число для первой координационной сферы $z=12$, причем, каждый узел первого типа окружен двенадцатью соседними узлами второго типа, а узел второго типа среди своих ближайших соседей имеет четыре узла первого типа и восемь узлов второго типа. Число пар AB в этом случае определяется следующим образом:

$$N_{AB} = 12 \frac{N}{4} p_A^{(1)} p_B^{(2)} + 4 \frac{3N}{4} p_A^{(2)} p_B^{(1)} + 8 \frac{3N}{4} p_A^{(2)} p_B^{(2)} = \\ = 3N(p_A^{(1)} p_B^{(2)} + p_A^{(2)} p_B^{(1)} + 2p_A^{(2)} p_B^{(2)}). \quad (81)$$

Используя (69) с учетом (45) получаем для H_K^M :

$$H_K^M = \frac{3}{4} N \Delta E (1 + \alpha^2). \quad (82)$$

Число перестановок атомов на узлах решетки при заданной степени дальнего порядка α в сплавах указанного типа равно

$$W_K = W^{(1)} W^{(2)} = \frac{(N/4)!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \cdot \frac{(3N/4)!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}. \quad (83)$$

Аналогично тому, как это было сделано при выводе формулы (74), можно найти свободную энергию сплава $G_K^M = H_K^M - kT \ln W_K$, и из условия $\partial G_K^M / \partial \alpha = 0$ получить следующее уравнение для определения равновесных значений степени дальнего порядка в виде

$$\ln \frac{3(1-\alpha)^2}{(3+\alpha)(3\alpha+1)} = \frac{8\Delta E}{kT} \alpha. \quad (84)$$

Выражаемая этим уравнением температурная зависимость α изображена на рис. 16.

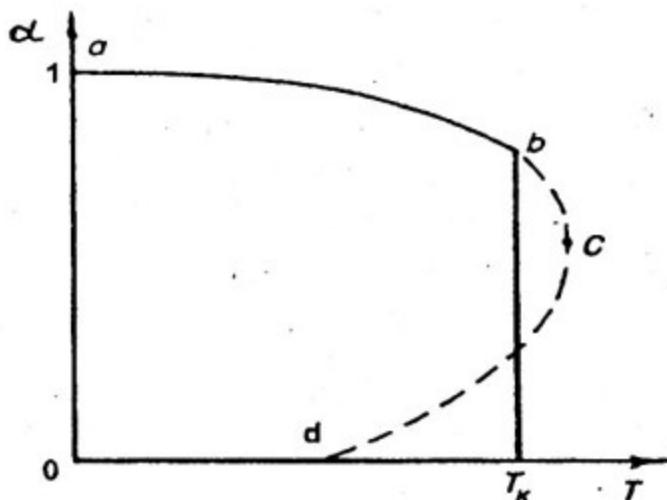


Рис. 16. Температурная зависимость степени дальнего порядка для сплавов со стехиометрией AB_3 и $z=12$

Уравнение полученного вида кроме корня $\alpha=0$, при достаточно низких температурах имеет корни отличные от нуля. Анализ поведения семейства кривых $G_K^M(\alpha)$ для различных температур показы-

вает, что участок кривой $a-b$ на рис.16 соответствует возможным равновесным упорядоченным состояниям сплава, участок $b-c$ соответствует равновесию упорядоченной и неупорядоченной метастабильной фаз, участок $c-d$ соответствует максимуму $G_k^M(\alpha)$, т.е. неустойчивому состоянию, которое не может существовать с такими значениями α .

Температура перехода T_k и соответствующее ей значение α_k могут быть определены из системы уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} G_k^M(\alpha_k) = G_k^M(0); \\ \frac{\partial G_k^M}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=\alpha_k} = 0. \end{array} \right\} \quad (85)$$

Численное решение этой системы, приведенное в [9], [10] для сплава AuCu₃, имеет вид

$$T_k = -\frac{0,82 \Delta E}{k} \quad \text{и} \quad \alpha_k = 0,46, \quad (86)$$

что качественно согласуется с экспериментальными результатами.

Подставляя полученное значение α_k в (82), можно убедиться, что теплота перехода отлична от нуля, а также рассчитать скачок энтропии. Следовательно, упорядочение в системе Au-Cu является фазовым переходом I рода.

Следует отметить, что статистическая теория упорядочения, не учитывающая корреляцию в сплавах, в некоторых случаях дает даже качественно неправильные результаты. Так, расчет в рамках использованной выше модели для сплавов с гранецентрированной решеткой с равным числом первого и второго типа, например для AuCu, не дает возможности получить фазовый переход I рода и приводит к результату аналогичному полученному выше для β -латуни.

2.4. Квазихимическая трактовка ближнего порядка

Согласно современным представлениям физики твердого тела, основным в упорядочении атомной структуры твердого раствора является стремление к установлению ближнего порядка. Это стремле-

ние проявляется при любых температурах независимо от того, устанавливается в кристалле дальний порядок или нет. Более того, это стремление проявляется не только в кристаллическом, но и в жидком состоянии, где возникновение дальнего порядка принципиально невозможна. Так как силы взаимодействия между атомами быстро убывают с увеличением расстояния между ними, естественно считать, что энергия образования твердого раствора слагается почти целиком из взаимодействия ближайших разноименных соседних атомов, приводящего к образованию областей ближнего порядка уже в жидком расплаве, размеры которых увеличиваются с понижением температуры, особенно после кристаллизации и перехода в твердое состояние. Образование дальнего порядка можно представить себе как когерентное слияние областей ближнего порядка.

В квазихимическом смысле для ближнего порядка характерно больше, чем беспорядочное, число разноименных связей N_{AB} . Для количественного решения проблемы степень ближнего порядка может быть представлена в виде (46) или (47). Рассчитаем температурную зависимость степени ближнего порядка в рамках статистической теории без учета корреляции для первой координационной сферы объемно-центрированной кубической структуры с равным числом атомов A и B .

Используя выражения (46), (48) и (49) с учетом $z_1=8$ и $x_A=x_B=1/2$ можно получить, что для этого случая конфигурационная теплота смешения в соответствии с (69) равна

$$H_K^M = N_{AB} \Delta E = 2N(1+\sigma) \Delta E, \quad (87)$$

а W_K в выражениях (64) или (73) можно получить, как число способов реализации конфигурации со степенью ближнего порядка σ , равное числу сочетаний из $z N/2$ возможных пар по разноименным N_{AB} и одноименным N_{AA} и N_{BB} парам:

$$W_K = \frac{(\frac{Nz}{2})!}{(N_{AB})!(N_{AA} + N_{BB})!}. \quad (88)$$

Подставляя в (88) значения N_{AB} , рассчитанные по формуле (49) и N_{AA} и N_{BB} из (67), определяем значение конфигурационной свободной энергии в соответствии с (64):

$$G_K^M = 2N(1+\sigma)\Delta E - kT \ln \frac{(4N)!}{[2N(1+\sigma)]![2N(1-\sigma)]!} \quad (89)$$

Используя приближение Стирлинга можно найти равновесное значение степени ближнего порядка σ из условий равновесия

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = -\frac{\Delta E}{kT} \quad \text{или} \quad \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (90)$$

Для того чтобы избежать громоздких вычислений, связанных с использованием факториальной техники, аналогичный результат для рассматриваемой конкретной ситуации можно получить с помощью простейших рассуждений [4]. Предположим, что из общего количества связей $zN/2$ доля связей типа $A-B$ составляет

$f_{AB} = \frac{N_{AB}}{\frac{1}{2}zN} = \frac{1}{2}(\sigma + 1)$. Следовательно, доля связей одноименных

атомов равна $1 - f_{AB} = \frac{1}{2}(1 - \sigma)$.

Предположим, что средняя энергия одноименных связей $(E_{AA} + E_{BB})/2$ больше, чем E_{AB} для разноименных, т.е. $\Delta E < 0$. Покажем, что в этом случае будет иметь место ближний порядок. Так называемый фактор Больцмана $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ дает вероятность занятости

состояния с энергией E_i . Следовательно, отношение вероятностей занятости состояний W_2/W_1 , которое является отношением вероятностей связей разноименных и одинаковых атомов или долей общего количества соответствующих связей f_{ij}/f_{ii} , равно

$\frac{W_2}{W_1} = \frac{f_{ij}}{f_{ii}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ или $\frac{1+\sigma}{1-\sigma} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$, что полностью совпадает с полученным выражением (90).

Анализ полученного выражения показывает, что если $\Delta E < 0$, то $\sigma > 0$, что указывает на существование ближнего порядка. Если $\Delta E > 0$, то $\sigma < 0$ и это приводит к образованию обособленных группировок атомов (или комплексов), т.е. к образованию ближней сегрегации однородных атомов или ближнего распада твердого раствора. Если размеры областей ближнего порядка увеличиваются, то наступает " дальний распад", т.е. образование двух твердых растворов разных концентраций или в пределе двух чистых компонентов.

Следует отметить, что сравнение величины и вида температурной зависимости параметров ближнего и дальнего порядков лишено физического смысла, если расчеты в рамках статистической теории проводятся без учета корреляции. Если сравнить, например, значение σ , рассчитанное по формуле (46) с использованием N_{AB} , выраженным через степень дальнего порядка α с помощью (70б), то для стехиометрического сплава AB с объемно-центрированной кубической решеткой получим, что $\sigma = \alpha^2$, т.е. при отсутствии дальнего порядка в системе отсутствует и ближний (рис.17).

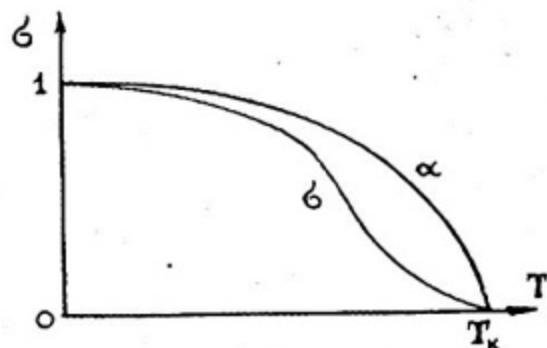


Рис.17. Температурная зависимость степени ближнего порядка для сплавов стехиометрического состава AB и $z=8$ без учета корреляции

Для большинства же реальных систем экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже при $\alpha=0$ степень ближнего порядка не равна нулю и ближний порядок сохраняется и при $T = T_k$. Если вероятности замещения узлов зависят от размещения атомов на других узлах, то порядок в сплаве должен характеризоваться параметром корреляции ϵ_{AB}^{12} , который определяется вероятностью P_{AB} замещения узлов типа 1 атомов A и в то же время узла 2 в первой координационной сфере атомов B следующим образом [9], [10]:

$$\epsilon_{AB}^{12} = p_{AB}^{12} - p_A^{(1)} p_B^{(2)}. \quad (91)$$

В частном случае, для стехиометрического сплава AB , в кристаллической решетке которого узлы первого типа окружены только узлами второго типа и наоборот, имеется простая связь степени ближнего порядка σ со степенью дальнего порядка α и параметром корреляции ϵ_{AB}^{12} [9, 10]:

$$\sigma = \alpha^2 + 4\epsilon_{AB}^{12}. \quad (92)$$

Температурная зависимость σ приведена на рис. 18, откуда следует, что степень ближнего порядка с учетом выражений типа (90) и (92) также уменьшается при повышении температуры, однако в отличие от дальнего порядка не обращается в нуль в точке фазового перехода. Очевидно, что параметр корреляции $\epsilon_{AB}^{12} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ и $T = T_c$. Приближенные методы расчета параметра корреляции для конкретных структур приведены в [9], [10].

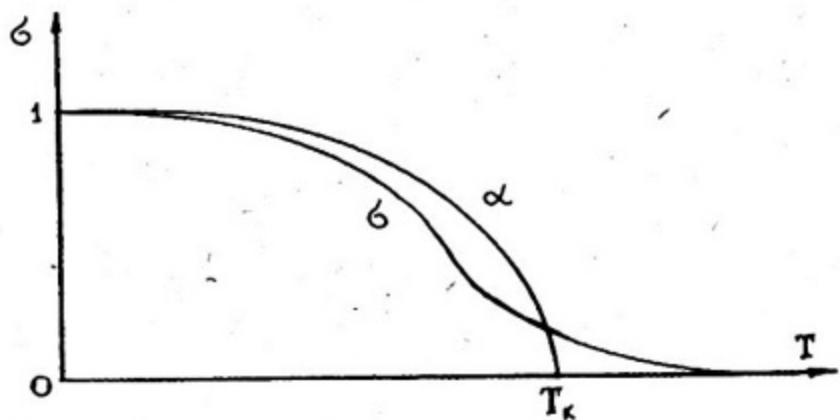


Рис. 18. Учет корреляции для температурной зависимости степени ближнего порядка стехиометрического сплава AB

Вопросы и задачи к главе 2

1. Получить выражения для априорных вероятностей замещения атомами различного сорта узлов разного типа.

2. Нарисовать варианты упорядоченных кристаллических структур сплавов со стехиометрией AB ($z=8$ и $z=12$) и A_3B ($z=12$).
3. Проанализировать физический смысл и дать аналитическое определение степени дальнего и ближнего порядка.
4. Обсудить эффекты корреляции для вероятностей замещения атомами различного сорта узлов разного типа для разных координационных сфер. Что такое параметр корреляции?
5. Каковы принципы построения термодинамической теории упорядочения? Как построить термодинамическую теорию фазовых переходов порядок—беспорядок I рода?
6. Указать принципы расчета конфигурационных вкладов в свободную энергию упорядоченных систем.
7. Рассчитать температурную зависимость степени дальнего порядка в статистической модели для стехиометрического сплава AB с $z=12$. Какого рода фазовый переход порядок-беспорядок в этой системе?
8. Для сплава п.7 рассчитать скачки теплоемкости по термодинамической и статистической моделям.
9. Для сплава п.7 рассчитать температурную зависимость степени ближнего порядка.

3. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

3.1. Постановка задачи в термодинамической теории распада

Термодинамический потенциал металлических систем как указывалось выше является функцией температуры, давления и концентрации. Во многих системах в области высоких температур стабильным состоянием может быть однофазный твердый раствор, а в области низких температур равновесию отвечает двухфазное состояние. Посредством резкого охлаждения сплава от температур устойчивости однофазного состояния твердый раствор на основе компонента или промежуточной фазы переносится в область температур, где этот раствор оказывается пересыщенным. Например, в системе с эвтектоидным превращением (рис. 19) путем закалки могут быть зафиксированы в метастабильном состоянии α - и β -фазы с их последующим распадом и выделением фаз, соответствующих низкотемпературному равновесию.

Процесс выделения проходит в изотермических условиях ("естественное" или "искусственное" старение). Изотермичность процесса удобна для использования его в технологии термической обработки материалов и в теоретическом анализе.

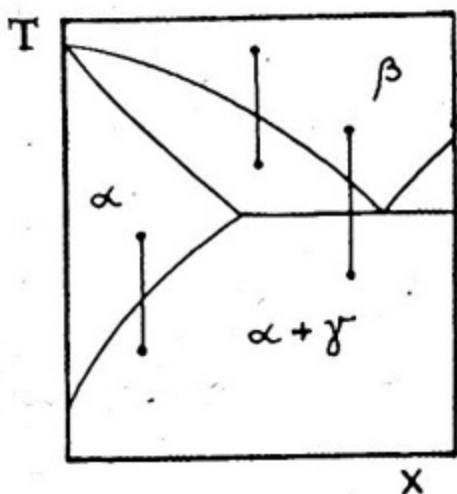


Рис. 19. Метастабильные пересыщенные твердые растворы в системе с эвтектоидным превращением, получаемые путем закалки из однофазных областей

В общем случае из пересыщенного твердого раствора выделяется фаза, отличающаяся от матрицы и химическим составом, и структурой. Проанализируем более детально наиболее простой случай изотермического распада, осуществляемого в системах, содержащих купол расслоения. С точки зрения термодинамики сплавов система с куполом расслоения характеризуется специфической W-образной формой концентрационной зависимости свободной энергии при низких температурах [1]-[6], [12], [16], [21] (рис.20). Линия MKN на рис.20, называемая кривой расслоения, является границей растворимости в твердом состоянии. При охлаждении сплава до температуры ниже этой кривой из исходного твердого раствора выделяется другой твердый раствор с той же кристаллической решеткой, но другого состава.

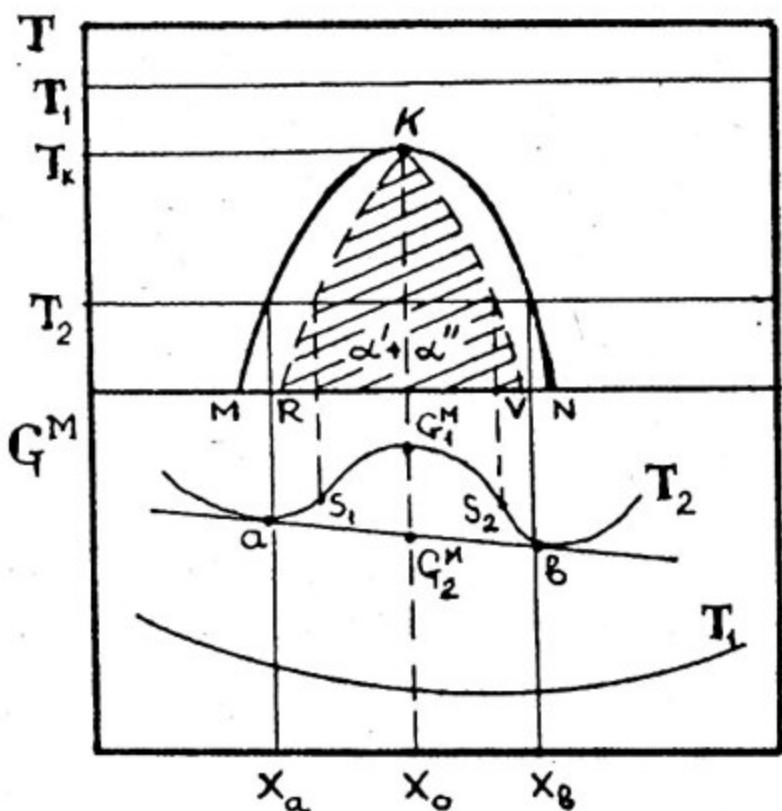


Рис.20. T - x диаграмма с куполом расслоения и спинодалью и кривые свободной энергии

Выше критической точки K , например, при температуре T_1 , при любых концентрациях стабильна одна фаза, и кривая зависимости

свободной энергии твердого раствора от состава обращена выпуклостью вниз. При низких температурах, например T_2 , и достаточно большой положительной теплоте смещения твердого раствора кривая свободной энергии в средней своей части выгибается выпуклостью вверх. Тогда в некоторой области системы стабильным оказывается не один твердый раствор, а смесь двух растворов разного состава. Эти составы определяются проведением соответствующей касательной к кривой свободной энергии [4]-[6], [12]. Участок кривой aS_1S_2b , расположенный выше касательной ab , относится, следовательно, к твердым растворам, неустойчивым при температуре T_2 , так как на этом участке свободная энергия фазы всегда больше, чем у смеси двух фаз того же состава (например, $G_1 > G_2$). Если при температуре T_2 образовался метастабильный твердый раствор, то он должен распадаться на смесь двух твердых растворов, имеющих меньшую свободную энергию. Этот распад может происходить двумя принципиально различными способами, механизм которых изложен ниже. В соответствии с изложенными выше условиями стабильности фаз (см. раздел 1.2.) эти способы определяются знаком второй производной термодинамического потенциала. Система является неустойчивой к бесконечно малым флуктуациям состава в области, где $\partial^2G/\partial x^2 < 0$ и сплавы соответствующего состава испытывают так называемый "спинодальный" распад. В случае $\partial^2G/\partial x^2 > 0$ система после закалки находится в состоянии метастабильного равновесия по отношению к бесконечно малым флуктуациям состава. Распад в такой системе начинается только при возникновении достаточно больших флуктуаций состава, которые можно отождествить с образованием критического зародыша новой фазы. Малые флуктуации состава соответствуют тогда докритическим зародышам, которые, непрерывно возникая, вновь растворяются в матрице.

Таким образом, для распада пересыщенного твердого раствора характерно наличие последовательных стадий выделения: зарождение частиц новой фазы, рост частиц до установления термодинамического равновесия компонентов на границе раздела и в условиях равновесия, коагуляция частиц.

3.2. Спинодальный распад

Рассмотрим изотермический распад термодинамически неустойчивого твердого раствора свободной энергией G_1^M в сплаве состава x_0 (рис.21).

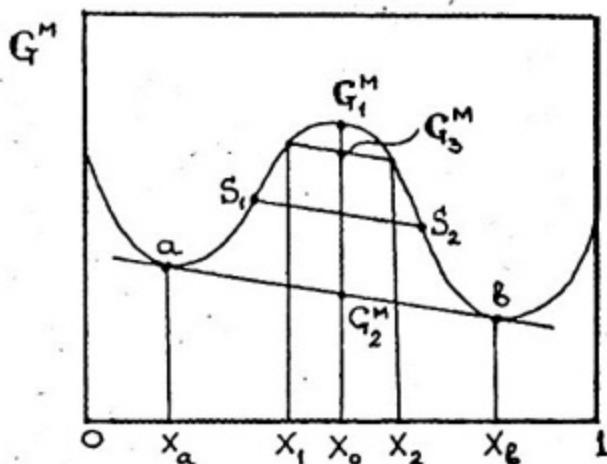


Рис.21. Спинодальный распад в сплаве состава x_0 в системе с непрерывным рядом твердых растворов

Конечное равновесное состояние со свободной энергией $G_2^M < G_1^M$ не может возникнуть сразу, так как конечные равновесные составы x_a и x_b далеки от x_0 и возникновение областей с такими составами маловероятно при малых флюктуациях. Более вероятно, что вначале в результате флюктуаций возникнут области с составами близкими к x_0 , например, x_1 и x_2 . При этом свободная энергия уменьшится до величины $G_3^M < G_1^M$. В рассматриваемом сплаве любые сколь угодно малые флюктуации по составу неустойчивого твердого раствора будут приводить к уменьшению свободной энергии и, следовательно, для начала распада не требуется образования критических зародышей. Поэтому такой распад, называемый "спинодальным", сразу охватывает весь объем исходной фазы. Увеличение концентрационного расслоения должно приводить к непрерывному снижению свободной энергии до тех пор, пока не установится равновесная разность концентраций x_a-x_b .

Спинодальный распад при данной температуре может идти во всех сплавах, состав которых находится в области участка кривой свободной энергии, обращенного выпуклостью вверх, т.е. там, где $(\partial^2 G^M / \partial x^2) < 0$. Этот участок ограничен точками перегиба S_1 и S_2 , в

которых $(\partial^2 G^M / \partial x^2) = 0$. Эти точки называются спинодальными. При повышении температуры спинодальные точки S_1 и S_2 на изотермических кривых свободной энергии постепенно сближаются и при достижении критической температуры (точка K на рис. 20) перегибы исчезают, а кривая свободной энергии во всех участках становится обращенной выпуклостью вниз ($(\partial^2 G^M / \partial x^2) > 0$). Если на диаграмме состояния (см. рис. 20) при разных температурах отметить сплавы, отвечающие спинодальным точкам, то получим кривую RKV (см. рис. 20), называемую спинодалью. Твердый раствор, переохлажденный до температур ниже спинодали, может претерпевать спинодальный распад.

Критическая температура T_K и концентрация x_i^K на кривой расслоения могут быть определены из условий:

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^3 G^M}{\partial x_2^3} = 0. \quad (93)$$

В общем случае

$$\begin{aligned} G^M &= H^M - TS^M = H^M - T[S^E - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)] = \\ &= H^M - TS^E + RT[(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2] \end{aligned}$$

и

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 H^M}{\partial x_2^2} - T \frac{\partial^2 S^E}{\partial x_2^2} + \frac{RT}{x_2(1-x_2)}.$$

В соответствии с условием (93) форма кривой расслоения определяется соотношением:

$$T_{\text{рассл}} = \frac{\partial^2 H^M}{\partial x_2^2} / \left[\frac{\partial^2 S^E}{\partial x_2^2} - \frac{R}{x_1 x_2} \right] \quad (94)$$

и в общем случае является асимметричной (рис. 22, б).

Зная аналитический вид концентрационных зависимостей H^M и S^E , можно рассчитать x_2^K из условия $(\partial T_{\text{рассл}} / \partial x_2) = 0$, эквивалентного равенству нулю третьей производной свободной энергии (93), и с помощью полученного значения x_2^K оценить T_K по (94). Однако отсутствие надежных экспериментальных по концентраци-

онным зависимостям термодинамических свойств для большинства систем вынуждает прибегать к модельным расчетам T_K и x_2^K . Параметром асимметричности купола расслоения может служить величина $y = \frac{1}{2}(x_2^{(\alpha)} + x_2^{(\beta)}) - x_2^K$.

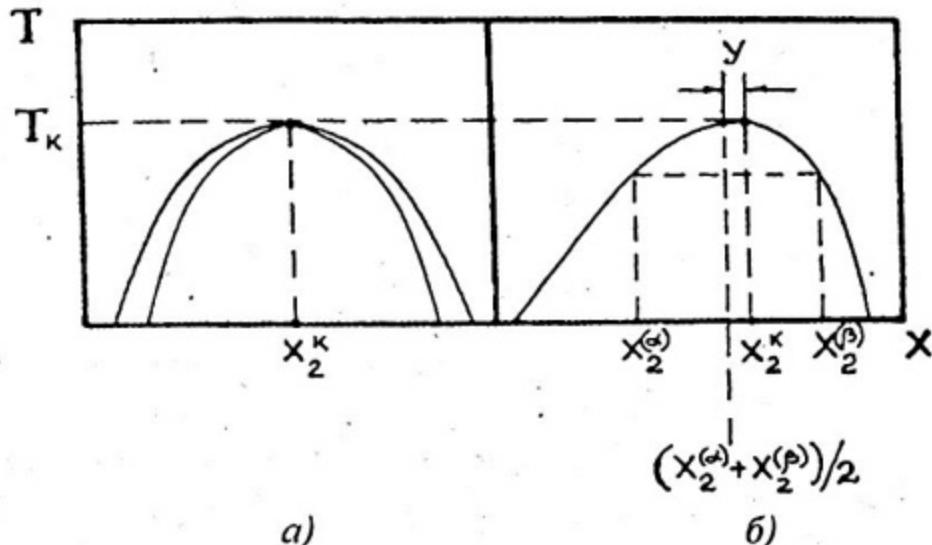


Рис. 22. Симметричный (а) и асимметричный (б) купол расслоения

В качестве примера рассмотрим определение T_K для регулярного раствора как простейший случай расчета. Для такой системы

$$\begin{aligned} G^M &= x_1 x_2 \Omega + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = \\ &= (1 - x_2)x_2 \Omega + RT[(1 - x_2)\ln(1 - x_2) + x_2 \ln x_2] \end{aligned} \quad (95)$$

и

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} = -2\Omega + \frac{RT}{x_2(1 - x_2)} = 0.$$

Отсюда

$$T_{\text{рассл}} = \frac{2x_2(1 - x_2)\Omega}{R}. \quad (96)$$

Значения x_2^K из $\left(\frac{\partial T_{\text{рассл}}}{\partial x_2}\right) = 0$ составляет $x_2^K = 0,5$ и, следовательно,

$$T_K = \frac{\Omega}{2R} = \frac{2H^M(x_2^K)}{R}, \quad (97)$$

и соотношение (96) имеет вид симметричной параболы (рис.22,*a*).

Отсюда следует, что фактически все системы с положительными значениями Ω или H^M должны иметь купол расслоения. Экспериментально это не подтверждается из-за того, что при небольших значениях Ω или H^M критическая температура расслоения настолько низка, что при малых скоростях диффузии метастабильный твердый раствор будет всегда существовать на низкотемпературных участках диаграммы состояния. Кроме того, как следует из (96), в рамках принятой приближенной модели форма купола расслоения является симметричной, что практически всегда не соответствует реальному виду. По-видимому, более точная теория расслоения должна учитывать вклады упругой энергии в теплоту смешения сплавов и ближний порядок в сплавах. Роль упругой энергии особенно велика в случае больших различий в радиусах атомов компонентов сплава. Если доля термодинамической теплоты смешения, определяемой химическим взаимодействием атомов, мала, то условия расслоения (96), (97) определяются исключительно энергией искажения. Кроме того, в связи с тем, что граница между возникающими при расслоении участками твердого раствора с разной концентрацией когерентна, то с ее появлением связана упругая деформация сопряжения участков с разным периодом решетки.

Анализ влияния упругих искажений совместно с учетом ближнего порядка, проведенный в [22], показывает, что упругий вклад в выражении для теплоты смешения раствора состоит из двух частей: положительной части, не зависящей от параметра ближнего порядка σ , и отрицательной части, зависящей от σ . Таким образом, твердый раствор ниже T_k расслаивается на два твердых раствора с некоторой степенью ближнего порядка. Расчет кривых расслоения с учетом указанных факторов приводит к их асимметричной форме, удовлетворительно согласующейся с экспериментальными данными [22]. Рассчитанная с учетом упругой деформации на когерентных межфазных границах линия начала спинодального распада называется "когерентной" спинодалью.

3.3. Распад по механизму образования и роста зародышей

Проанализируем изотермический распад твердого раствора, состав которого x_0 не лежит в спинодальной области (рис.23).

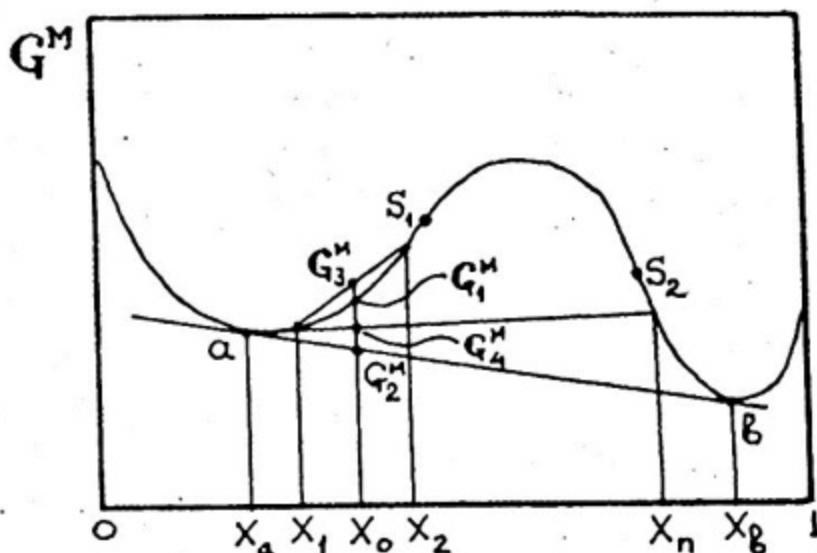


Рис.23. Распад по механизму образования и роста зародышей в сплаве состава x_0 в системе с непрерывным рядом твердых растворов

Его свободная энергия G_1^M больше свободной энергии равновесной двухфазной смеси G_2^M . Если в результате флуктуаций на ранних стадиях распада образуются две фазы с составами x_1 и x_2 , близкими к x_0 , то свободная энергия такой двухфазной смеси будет выше, чем у исходного твердого раствора ($G_3^M > G_1^M$). Это неизбежное следствие того, что кривая свободной энергии вне спинодального интервала S_1S_2 обращена выпуклостью вниз. Только при возникновении большой разницы по составу свободная энергия понижается (например, $G_4^M < G_1^M$).

Таким образом, в отличие от спинодального распада, при котором свободная энергия непрерывно снижается, в рассматриваемом случае превращение сопровождается вначале повышением, а затем

снижением свободной энергии, т.е. существует термодинамический барьер образования достаточно больших участков новой фазы даже без учета роли поверхностной энергии и энергии упругой деформации решетки. Следовательно, в рассматриваемом случае для того, чтобы распад твердого раствора начался и самопроизвольно протекал с уменьшением свободной энергии, необходимо наличие критических зародышей.

Распад такого типа не имеет особого краткого наименования, так как является обычным, наиболее распространенным в металлических системах. Иногда его называют распадом по механизму образования и роста зародышей, чтобы отличить от спинодального распада. В системах с расслоением в твердом состоянии он протекает в области между кривой расслоения и спинодалью. В таких системах, в которых для спинодального распада требуется переохлаждение ниже когерентной спинодали, обычный распад может протекать при температурах ниже обычной ("химической") спинодали RKV (см. рис.20).

В то время как спинодальный распад более вероятно происходит в системах с расслоением, решетка новой фазы такая же, как у исходной, обычный распад происходит в любых системах, в том числе в системах с ограниченной растворимостью и промежуточными фазами. Выделяющаяся в них фаза отличается от исходного твердого раствора не только составом, но и типом кристаллической решетки. В целом схема обычного распада в системе с промежуточной фазой не отличается от распада в системе с расслоением (рис.24).

Разность $G_1^M - G_2^M$ на рис. 23 и 24 является термодинамическим стимулом превращения. Ее роль аналогична Δg на рис.1 в случае фазового превращения без изменения состава. Величина $\Delta G_{об} = \mathcal{V}\Delta g$ представляет уменьшение свободной энергии при распаде раствора пропорциональное $G_1^M - G_2^M$. В общее же изменение свободной энергии при распаде твердого раствора ΔG вносит вклад также приращение поверхностной энергии $\Delta G_{пов}$ и повышение свободной

энергии из-за возникновения упругой деформации матрицы и новой фазы $\Delta G_{\text{упр}}$ при образовании и росте зародышей в упругой среде:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{нов}} + \Delta G_{\text{упр.}}$$

Образование новых поверхностей и появление упругой деформации препятствует распаду.

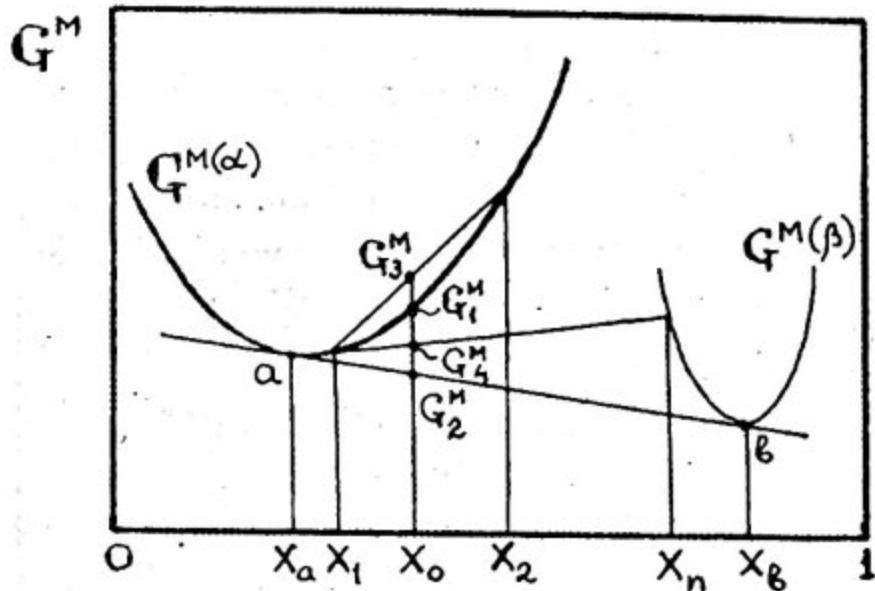


Рис. 24. Схема выделения β -фазы из α -раствора по механизму образования и роста зародышей в сплаве состава x_o в системе с ограниченной растворимостью

3.4. Термодинамика последовательности выделения промежуточных и стабильных фаз

Образование стабильной фазы приводит систему в состояние с абсолютным минимумом свободной энергии. Однако в случае зарождения и роста метастабильной фазы система приводится в состояние с относительным минимумом свободной энергии.

Рассмотрим условия равновесия исходной фазы α с новой стабильной фазой β , отличающейся от исходной структурой и составом. Для проведения анализа используем методы обычной геометрической термодинамики, с помощью которых ранее было показано, что растворимость компонента, находящегося в метастабильной модификации, всегда выше, чем в стабильной [4], [12]. Предположим,

что в бинарной системе существуют не только стабильные фазы, например, α -твердый раствор и промежуточная фаза β , но и возможно в определенных условиях образование метастабильных фаз β' и β'' , свободная энергия которых выше, чем у β -фазы (рис.25). Как видно из приведенного рисунка, в стабильном равновесии с β -фазой находится твердый раствор состава x_a , а в метастабильном равновесии с фазами β' и β'' находится α -фаза составов x' и x'' соответственно. Следовательно, растворимость метастабильной фазы в другой фазе всегда выше растворимости стабильной фазы.

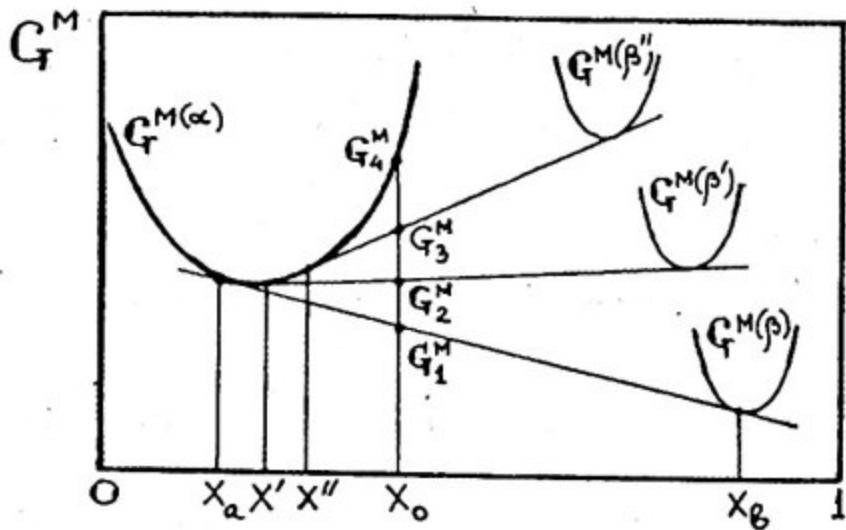


Рис.25. Равновесие α -фазы со стабильной β -фазой и метастабильными β' - и β'' -фазами

В сплаве состава x_0 свободная энергия смеси фаз $\alpha+\beta$ меньше, чем у смесей фаз $\alpha+\beta'$ и $\alpha+\beta''$ ($G_1^M < G_2^M < G_3^M$). Следовательно, снижение свободной энергии при образовании стабильной фазы больше, чем при образовании метастабильных, т.е. $(G_4^M - G_1^M) > (G_4^M - G_2^M) > (G_4^M - G_3^M)$. Следует учитывать, что этот анализ не учитывает вкладов поверхностной и упругой энергий в общем изменении свободной энергии типа (33), так как на рис.25 представлены концентрационные зависимости объемной свободной энергии. Значения поверхностной энергии на границах α -фазы с фазами β , β' и β'' могут очень сильно различаться. Если кристаллическая решетка стабильной β -фазы резко отличается от решетки ис-

ходной α -фазы, когерентная граница не может возникнуть. В то же время структура метастабильных фаз β' и β'' ближе к структуре исходной α -фазы и межфазные границы α/β' и α/β'' могут быть когерентными или полукогерентными. Поверхностная энергия на таких границах намного ниже, чем на некогерентной границе α/β . Если при этом выигрыш в поверхностной энергии существенно перекрывает проигрыш в объемной свободной энергии, то в соответствии с (33), работа образования критического зародыша ΔG_{kp} метастабильной фазы будет ниже, чем у стабильной, и скорость зарождения метастабильной фазы будет выше [7], [14]. В случае когерентных или полукогерентных границ метастабильных фаз для уменьшения ΔG_{kp} выигрыш в поверхностной энергии должен также перекрывать возрастание упругой энергии, связанной с такими границами.

Если в системе существуют различные метастабильные фазы, то при данной степени переохлаждения с увеличением времени выдержки вначале из-за большой скорости зарождения будет образовываться метастабильная фаза, у которой работа образования критического зародыша минимальна. Затем появляются метастабильные фазы с большей энергией образования критического зародыша и в последнюю очередь стабильная фаза с самой высокой энергией активации ее образования и низкой скоростью зарождения.

Таким образом, последовательность образования фаз регулируется не достигаемым уровнем объемной свободной энергии, а величиной энергетического барьера при зарождении новой фазы, который сильно зависит от поверхностной энергии на межфазной границе. Чем больше указанный барьер, тем позднее образуется соответствующая фаза. Эта закономерность называется "правилом ступеней".

Когда после образования фазы β'' появляется более стабильная фаза β' , то около ее кристаллов в исходной α -фазе устанавливается равновесная концентрация x' , в то время как на границе с β'' -фазой ранее установилась концентрация α -раствора x'' . Диффузионное выравнивание состава в α -растворе будет приводить к уменьшению его концентрации вблизи границы α/β'' и β'' -фаза должна растворяться

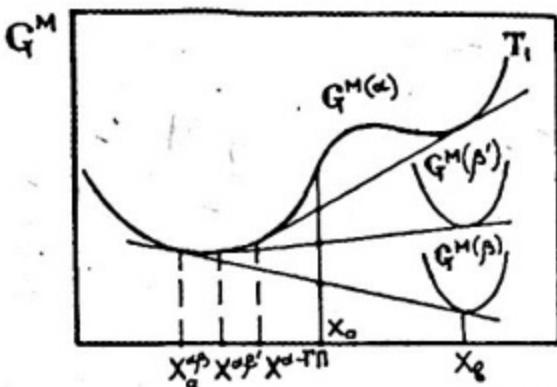
в ненасыщенном по отношению к ней слое α -раствора. Одновременное увеличение концентрации α -раствора на границе α/β' будет стимулировать рост β' -фазы из пересыщенного по отношению к ней слоя α -раствора. Следовательно, более стабильная фаза β' растет за счет растворения менее стабильной фазы β'' путем диффузационного переноса компонента 2 через матричный α -раствор.

Аналогично, при появлении стабильной фазы β должна растворяться фаза β' . Это соответствует общей закономерности: образование более стабильной фазы приводит к растворению ранее образавшейся менее стабильной фазы, которую в этом смысле можно считать промежуточной.

Одним из видов промежуточных метастабильных фаз являются зоны Гинье—Престона (ГП), которые с термодинамической точки зрения рассматриваются как самостоятельные метастабильные фазы, имеющие характер когерентных “предвыделений” с той же решеткой, что и матрица. Рассмотрим гипотетическую систему, в которой в α -растворе могут образовываться зоны ГП, промежуточная фаза β' и стабильная фаза β (рис.26). Приведенная на этом рисунке кривая $G^{M(\alpha)}$ представляет зависимость свободной энергии от состава α -фазы, которая может расслаиваться с образованием зон ГП (по аналогии с рис.20). Применение методов геометрической термодинамики дает состав матрицы $x_{\alpha-\text{ГП}}$, находящейся в метастабильном равновесии с зонами ГП. Промежуточная фаза β' и стабильная фаза β имеют кристаллическую решетку, отличную от решетки матрицы, и поэтому кривые свободной энергии $G^{M(\beta)}$ и $G^{M(\beta')}$ не являются продолжением кривой $G^{M(\alpha)}$. Аналогично определяется состав матрицы $x_{\alpha-\beta'}$, находящейся в метастабильном равновесии с промежуточной фазой β' , и $x_{\alpha-\beta}$, находящейся в равновесии со стабильной фазой β . Таким образом, так же как и ранее можно сделать вывод, что растворимость зон ГП будет всегда выше, чем β' -фазы, а β' -фазы — выше, чем β -фазы.

В простейшем приближении температурная зависимость предельной растворимости для α -фазы получается из условий равновесия, т.е. равенства химических потенциалов

Рис.26. Концентрационная зависимость свободной энергии расслаивающегося с образованием зон ГП пересыщенного α -раствора, метастабильной β' - и стабильной β -фазой



$$\mu_2^{(0)} = \mu_2^{(\alpha)} \quad (98)$$

для любого состава x_2 , при котором чистый компонент 2 находится в равновесии с компонентом 2 в α -фазе при составе $x_2^{(\alpha)}$. Исходя из основных положений термодинамики [4]:

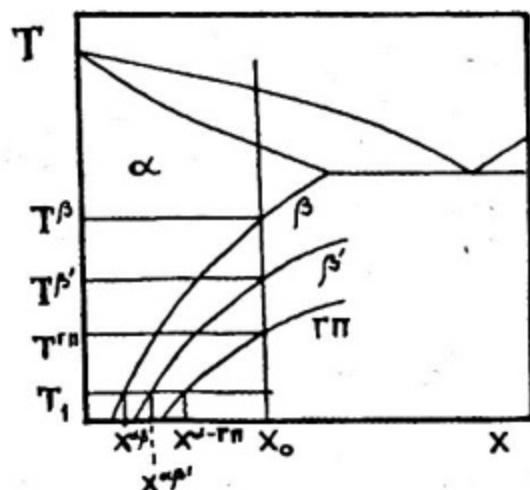
$$G_2^M = \mu_2^{(0)} - \mu_2^{(\alpha)} = H_2^{M(\alpha)} - TS_2^{M(\alpha)} = H_2^{M(\alpha)} + kT \ln x_2^{(\alpha)} - TS_{2\text{кол}}^{M(\alpha)}. \quad (99)$$

Из сравнения (98) и (99) получаем:

$$x_2^{(\alpha)} = \exp\left(\frac{S_{2\text{кол}}^{M(\alpha)}}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_2^{M(\alpha)}}{kT}\right), \quad (100)$$

где $H_2^{M(\alpha)}$ - относительная парциальная теплота смешения (или растворения) компонента 2 в α -фазе, а $S_{2\text{кол}}^{M(\alpha)}$ - колебательный вклад в энтропию смешения.

Рис.27. T-x диаграмма с линиями растворимости стабильной β -фазы, метастабильной β' -фазы и зон ГП



В общем случае на диаграмме состояния кривая растворимости, приближенно выражаемая соотношением (100), представлена на рис.27 в виде линии растворимости (сольвуса) стабильной фазы. В соответствии с проведенным выше анализом линии растворимости метастабильной β' -фазы и зон ГП должны находиться ниже кривой растворимости β -фазы, что согласно построениям на рис.26 должно приводить к изменению термодинамических параметров растворения метастабильных фаз в соотношении типа (100).

Выше постулируется, что последовательность образования фаз регулируется величиной энергетического барьера при зарождении новой фазы. У зон ГП поверхностная энергия минимальна, а у когерентных выделений стабильной фазы - максимальна. Следовательно, $\Delta G_{kp}^{GP} < \Delta G_{kp}^{\beta'} < \Delta G_{kp}^{\beta}$ и при старении с выделением зон ГП энергетический барьер зарождения выделений создается не только из-за образования поверхности раздела, но и из-за упругой деформации решетки, и приведенное неравенство выполняется только в том случае, если выигрыш в поверхностной энергии перекрывает возможный проигрыш в энергии упругой деформации.

3.5. Коагуляция выделений

В процессе непрерывного распада твердого раствора суммарный объем выделений увеличивается, а концентрация легирующего элемента в растворе снижается (см. рис.5.1 из [14]). Когда состав матричного раствора становится близким к равновесному, суммарный объем выделений перестает изменяться, но структура состаренного сплава является нестабильной, а дисперсные выделения склонны к укрупнению (коагуляции).

Движущей силой коагуляции является разность свободных энергий мелких и крупных частиц. В состаренном сплаве из-за разных локальных условий роста размеры выделений разные. Чем меньше выделение, тем больше доля атомов, расположенных на его поверхности, и тем, следовательно, выше средняя свободная энергия, приходящаяся на 1 г атома выделения.

На рис. 28 кривая свободной энергии мелких частиц β -фазы $G_{мелк}^{M(\beta)}$ расположена выше кривой свободной энергии крупных частиц этой же фазы $G_{kp}^{M(\beta)}$. Из приведенного рисунка следует, что концентрация α -раствора, находящегося в равновесии с мелкими выделениями β -фазы $x_M^{(\alpha)}$, должна быть выше, чем при равновесии с крупными выделениями $x_{kp}^{(\alpha)}$. Это подтверждается анализом размежного эффекта растворимости Гиббса–Томсона [4], [7].

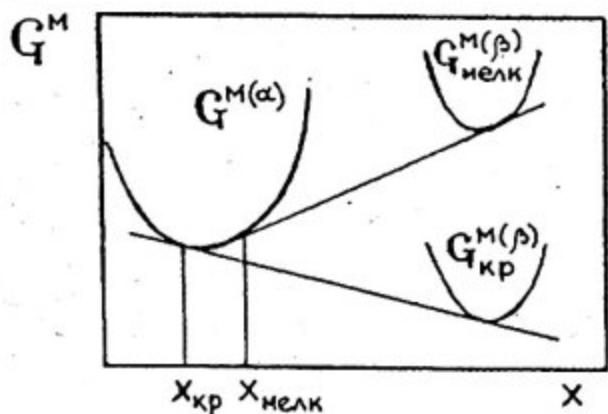


Рис. 28. Концентрационные зависимости свободной энергии α -твердого раствора $G^{M(\alpha)}$, крупных и мелких выделений β -фазы

Приведенный выше расчет пределов растворимости фазы в виде выражения (100) строго применим только для плоских поверхностей раздела фаз. Для искривленных поверхностей, например, сферических с радиусом R , имеются дополнительные энергетические члены, которыми нельзя пренебречь. Рассмотрим систему, в которой сферические частицы β -фазы радиусом R , площадью поверхности S^β и удельной поверхностной свободной энергией на единицу поверхности σ находятся в равновесии с матрицей α -фазы. В процессе фазового превращения, при котором dn атомов переходят из α -фазы в β -фазу, возникает дополнительная энергия $\sigma \cdot dS^\beta$, обусловленная увеличением площади поверхности β -частиц. При этом химический потенциал β -фазы увеличивается на величину $\sigma \cdot (dS^\beta / dn)$ и условия равновесия имеют вид

$$\mu_{2(R)}^{(\alpha)} = \mu_{2(R)}^{(\beta)} = \mu_{2\infty}^{(\beta)} + \sigma \cdot (dS^\beta / dn), \quad (101)$$

где индексы R и ∞ означают сферическую или плоскую поверхность. В приближении сферических частиц, т.е. учитывая, что объем на

г-атом V^β частицы β -фазы равен объему n атомов, входящих в зародыш, можно получить:

$$\frac{dS^\beta}{dn} = \frac{2V^\beta}{R}. \quad (102)$$

Учитывая, что условия равновесия фаз с плоскими границами имеют вид $\mu_{2(\infty)}^{(\alpha)} = \mu_{2(\infty)}^{(\beta)}$, из (101) и (102) получаем:

$$\mu_{2(R)}^{(\alpha)} - \mu_{2(\infty)}^{(\alpha)} = \frac{2\sigma V^\beta}{R}. \quad (103)$$

Заменяя химический потенциал на выражения через активности и используя для растворенного вещества закон Генри, получаем [4], [7]:

$$\ln \frac{x_{2(R)}^{(\alpha)}}{x_{2(\infty)}^{(\alpha)}} = \frac{2\sigma V^\beta}{kTR}. \quad (104)$$

Полученное соотношение известно как уравнение Гиббса–Томсона, Томсона–Гельмгольца или Томсона–Фрейндлиха. Оно показывает, что растворимость компонента 2 в α -фазе экспоненциально зависит от радиуса кривизны поверхности включения β -фазы, при этом, чем меньше радиус частицы, тем больше около нее равновесная концентрация раствора.

Таким образом, в матричном растворе существует градиент концентраций легирующего элемента между выделениями разного размера. Этот градиент и вызывает коагуляцию, являясь движущей силой выравнивающей концентрацию диффузии [14]. Концентрация раствора на его границе с мелким выделением понижается, и выделение растворяется, поддерживая равновесную концентрацию на своей границе. Тот же диффузионный процесс повышает концентрацию на его границе с крупным выделением, раствор здесь пересыщается и выделяет β -фазу, поддерживая равновесную концентрацию $x_{kp}^{(\alpha)}$. β -фаза выделяется на готовой поверхности крупной частицы, которая таким образом растет при одновременном растворении мелких выделений. Следовательно, коагуляция выделений во время распада происходит вследствие переноса вещества через

матричный раствор при растворении более мелких и росте более крупных выделений.

Коагулировать могут не только выделения стабильной фазы, но и выделения зон ГП и промежуточных фаз, так как концентрация раствора, находящегося в метастабильном равновесии с ними, также зависит от размера выделений. Поэтому коагуляцию можно наблюдать на разных стадиях распада твердых растворов.

Вопросы и задачи к главе 3

1. Привести типы T - x диаграмм для систем, в которых возможна фиксация метастабильного состояния с последующими процессами распада пересыщенных твердых растворов и выделения фаз.

2. Привести примеры использования процессов искусственного и естественного старения в технологических целях.

3. Что такое "спинодаль" и "спинодальный" распад? Что означает "когерентная спинодаль"?

4. Указать и проанализировать последовательные стадии выделения.

5. В приближении регулярных растворов с параметром взаимодействия $\Omega^{(\beta)}=6934$ кал/(г·ат) (по Л. Кауфману) рассчитать критическую температуру купола расслоения для системы Zr-Nb и сравнить с экспериментальной T - x диаграммой.

6. Решить предыдущую задачу в субрегулярном приближении с $\Omega^{(\beta)}=4010+x_2 1430$, кал/г·ат (по А.Г. Леснику, 1981). Построить асимметричный купол расслоения и оценить значение параметра асимметричности y .

7. Проанализировать особенности изотермического распада твердого раствора, состав которого не лежит в спинодальной области. Каков механизм этого типа распада?

8. Получить вид температурной зависимости растворимости метастабильной фазы.

9. Получить и проанализировать физический смысл уравнения Томсона-Фрейндлиха.

10. Каким процессом лимитируется коагуляция выделений во время распада?

4. ТЕРМОДИНАМИКА МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В твердом состоянии возможны превращения, не имеющие аналогов среди рассмотренных выше типов фазовых превращений. К таким типам относятся прежде всего мартенситные превращения, являющиеся по своей кинетике бездиффузионными и приводящие к изменению типа кристаллической структуры без перераспределения компонентов между фазами. К этому типу превращений относится большинство полиморфных превращений в металлах и сплавах. Название превращения связано с именем немецкого металлурга А.Мартенса. Мартенситное превращение определяется как реакция, продукт которой получается из материнской фазы путем координированного коллективного сдвига большого количества атомов на расстояния порядка межатомных без изменения состава и без обмена атомов местами. Следствием и одновременно условием этого кооперативного движения атомов является закономерная связь (или "когерентность") решеток исходной и растущей фаз на фронте превращения, т.е. на границе раздела. В связи с этим основной проблемой при изучении этого типа превращений является развитие кристаллографической теории, рассмотрение которой выходит за рамки настоящего пособия. На долю термодинамического рассмотрения проблем мартенситных превращений остается главным образом изучение термодинамических стимулов и термодинамической возможности бездиффузионных превращений.

Большинство мартенситных превращений, происходящих в металлах и сплавах, являются фазовыми переходами I рода. Температурные зависимости свободной энергии исходной $G_{\text{исх}}$ и мартенситной G_m фаз аналогичны представленным на рис.1, если индекс α обозначает мартенситную фазу. Мартенситное превращение не может начинаться при любом сколь угодно малом переохлаждении относительно температуры T_o . Результирующее изменение свободной энергии в точке начала мартенситного превращения T_m (например, $T_1=T_m$ на рис.1) так же как и для других типов фазовых превращений может быть представлено выражением типа (33). Образование

кристалла мартенсита связано не только с существованием отрицательного вклада объемной свободной энергии $\Delta G_{об}$, являющегося термодинамическим стимулом превращения, но и с появлением вкладов поверхностной энергии и, в особенности, энергии упругой деформации, препятствующих превращению. Энергия упругой деформации возникает из-за изменения удельного объема при фазовом превращении, а также из-за когерентности решеток мартенсита и исходной фазы.

В предположении, что $\Delta G(n)$, определяемая выражением (33), есть полное изменение свободной энергии системы при образовании центра новой фазы, содержащего n атомов, в рамках термодинамики необратимых процессов легко показать, что роль движущей силы процесса роста зародыша мартенситной фазы или изменения n играет величина $d\Delta G(n)/dn$ [13], [23]. Вопрос о том, что представляют собой зародыши мартенсита наиболее дискуссионный по всей проблеме мартенситных превращений. По-видимому, вероятность гомогенного зарождения, связанного с флуктуационным образованием зародыша критического размера, мала из-за высокой энергии упругих искажений и, следовательно, большой работы образования зародыша. Большинство гипотез предполагает гетерогенное зарождение мартенсита, связанное с наличием и особенностями взаимодействия структурных дефектов.

Тем не менее, оценки критических размеров энергии образования зародыша могут быть приближенно выполнены в рамках теории гомогенного зарождения, приведенной в разделе 1.3. В предположении, что зародыш мартенсита имеет форму сплющенного сфероида объемом $(4\pi/3)r^2c$ и с площадью поверхности $2\pi r^2$, где r - радиус, а $2c$ - толщина сфероида, выражение типа (33) для изменения свободной энергии при образовании зародыша имеет вид [8], [18]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta G_{об} + \frac{4}{3}\pi r^2 c (Ac/r) + 2\pi r^2 \sigma, \quad (105)$$

где Ac/r - энергия упругой деформации на единицу объема зародыша. Критические параметры зародыша, определяемые из условий $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$ и $\partial(\Delta G)/\partial c = 0$ из (105) оцениваются в виде:

$$\left. \begin{aligned} r_{kp} &= \frac{4A\sigma}{(\Delta G_{ob})^2}; \quad c_{kp} = -\frac{2\sigma}{\Delta G_{ob}}; \\ (\Delta G_{kp}) &= \frac{32}{3}\pi \frac{A^2 \sigma^3}{(\Delta G_{ob})^4}. \end{aligned} \right\} \quad (106)$$

Для начала мартенситного превращения необходимо настолько переохладить систему ниже температуры T_o , чтобы термодинамический стимул превращения ΔG_{ob} достиг необходимой величины. Поэтому температура начала мартенситного превращения всегда находится ниже температуры T_o , однако, точное термодинамическое определение температуры T_m невозможно. Как отмечалось в разделе 1.3., работа образования критического зародыша зависит от степени переохлаждения $\Delta T = T_o - T_m$. Кроме того, специфические особенности мартенситных превращений, в частности, их сдвиговый характер накладывают свои условия на сложный вид функциональных зависимостей термодинамических стимулов от деформационных параметров в процессе превращения.

На рис.29 приведена зависимость величины термодинамической движущей силы или стимула превращения ΔG_{ob} от угла сдвиговой деформации θ , непрерывно увеличивающегося в процессе превращения элементарной кристаллической ячейки исходной фазы в мартенситную.

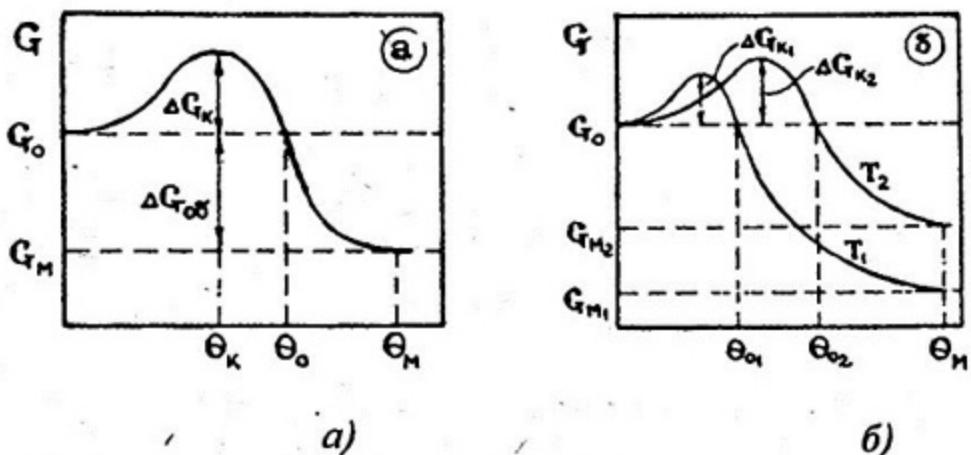


Рис.29. Зависимость объемной свободной энергии от угла сдвига при мартенситном превращении (а) и нормализованные к $\theta=0$ зависимости свободной энергии от угла сдвига для различных температур ($T_1 < T_2$) (б)

Приведенные результаты получены в рамках термодинамической теории сдвига [24]. В исходном состоянии, когда $\theta=0$, кривизна G определяется знаком производных модуля сдвига μ , определяемого как $\partial^2 G / \partial \theta^2$. При некотором критическом значении θ_k величина активационного барьера, отделяющего исходное состояние от мартенситного является максимальной и равна $\Delta G = \Delta G_{ob} + \Delta G_k$. Величина ΔG_k соответствует добавочным членам, характеризующим упругую деформацию, в выражении (33). После преодоления активационного барьера $\Delta G \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow \theta_m$, т.е. свободная энергия уменьшается до значения ΔG_m при окончании сдвигового превращения (рис.29,а). С ростом температуры, т.е. уменьшением степени переохлаждения ΔT , ΔG_k увеличивается, но ΔG уменьшается из-за превалирующего влияния ΔG_{ob} . Наклон кривой свободной энергии в окрестностях $\theta=0$ при этом слегка уменьшается, так как модуль сдвига μ уменьшается с ростом температуры (рис.29,б).

Мартенситная реакция может быть индуцирована при температурах выше T_m приложением внешних сдвиговых напряжений, нейтрализующих внутренние напряжения, возникающие в процессе превращения. Однако существует температура T' ($T_m < T' < T_o$), выше которой превращение не может быть индуцировано приложением внешних напряжений.

Проведем анализ термодинамической возможности мартенситного превращения бездиффузионного типа для простейшего случая системы, характеризующейся полиморфизмом чистого компонента A и α -раствора на его основе (рис.30,а). При достаточно медленном охлаждении сплава концентрации x_o в интервале температур от точки 1 до точки 2 протекает полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$.

При любой температуре, как было показано ранее, α - и β -твердые растворы характеризуются своими концентрационными зависимостями свободной энергии, приведенными на рис.30,б для температур $T_1 < T_2 < T_3$. При высокой температуре $T \geq T_3$ стабильное состояние сплава состава x_o есть β -фаза. При температурах T_1 и T_2 стабильное состояние есть смесь α - и β -фаз с составами, соответствую-

щими точкам на общей касательной. Ниже температуры T_α стабильной фазой является α -фаза.

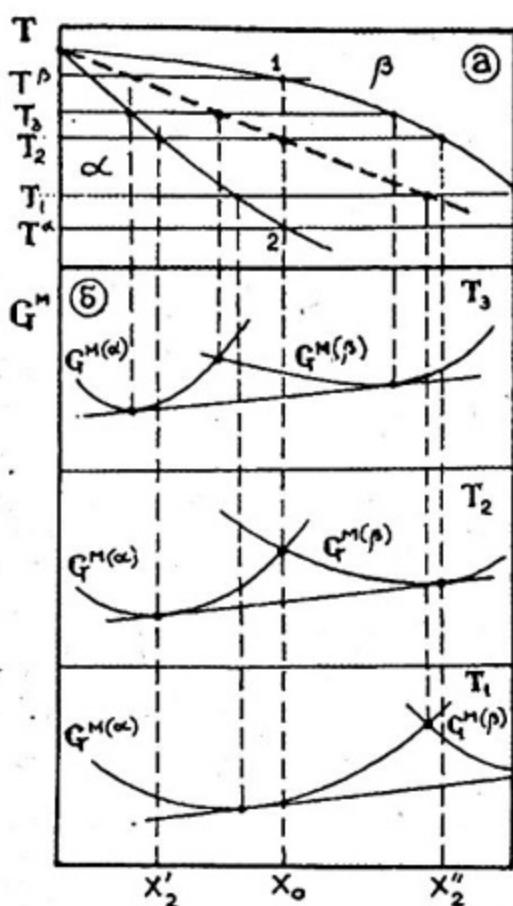


Рис. 30. Участок T - x диаграммы с полиморфизмом твердого раствора (а) и кривые свободной энергии α - и β -фаз при различных температурах (б)

тврдого раствора одинакового состава идут, пересекаясь, аналогично соответствующим кривым двух модификаций чистого компонента (см. рис. 1). Принципиальное различие состоит в том, что в случае чистого металла точка пересечения кривых свободных энергий T_o отвечает температуре стабильного равновесия двух его полиморфных модификаций, а в случае сплава - температуре метастабильного равно-

Стабильное равновесие фаз, составы которых определяются общей касательной к кривым свободной энергии достигается при очень медленном охлаждении, когда полиморфное превращение сопровождается диффузионным перераспределением компонентов между исходной и новой фазами. При ускоренном охлаждении сплава из β -области такое перераспределение компонентов может быть полностью подавлено.

Сопоставим при различных температурах значения свободной энергии α - и β -фаз одинакового состава x_o . При температуре T_1 $G^\beta > G^\alpha$, при температуре T_2 $G^\beta = G^\alpha$ и при T_3 $G^\beta < G^\alpha$. Следовательно, свободная энергия исходной β -фазы при охлаждении возрастает интенсивнее, чем свободная энергия α -фазы того же состава. Повидимому, кривые температурной зависимости свободной энергии двух модификаций твердого рас-

весия переохлажденного β -раствора с метастабильным α -раствором того же состава. Если бы успело пройти диффузионное перераспределение компонентов, то при рассматриваемой температуре метастабильного равновесия T_2 в сплаве состава x_0 образовалась бы равновесная смесь фаз $\alpha_x + \beta_{x''}$ разного состава.

Для любого сплава рассматриваемой системы можно указанным способом отметить на диаграмме состояния температуры равенства свободных энергий метастабильных α - и β -фаз одинакового состава. Геометрическим местом точек таких температур является пунктирная линия на рис. 30, а.

В любом сплаве при охлаждении исходной β -фазы до температуры ниже этой линии ее свободная энергия становится больше, чем у α -фазы того же состава, т.е. появляется термодинамический стимул $\Delta G = G^\alpha - G^\beta$ полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ без изменения состава. В твердом состоянии из-за малой диффузионной подвижности атомов переохлаждения ниже указанной линии реализуются достаточно легко, и полностью бездиффузионное полиморфное превращение твердого раствора становится термодинамически возможным. Кинетически такое превращение возможно, так как оно совершается путем мартенситного механизма.

Вопросы и задачи к главе 4

1. Дать общее определение и характеристику мартенситного превращения. Объяснить, почему это превращение относится к бездиффузионному типу?
2. Дать краткую характеристику кристаллографических особенностей мартенситного превращения.
3. Охарактеризовать структурную морфологию продуктов мартенситного превращения.
4. Указать термодинамические стимулы мартенситного превращения.

5. В рамках модели гомогенного зарождения рассчитать критическую свободную энергию и критические размеры мартенситного зародыша:

а) дискообразной формы (R - радиус, h - толщина диска, $R \gg h$);

б) игольчатой формы (r - радиус, l - длина, $l \gg r$).

6. Обосновать термодинамическую возможность протекания процесса мартенситного превращения бездиффузионного типа для системы с полиморфизмом в твердом растворе.

Основные термодинамические функции и методы описания металлических систем [4], [12]

Для определения термодинамического состояния системы рассматриваются следующие независимые переменные: а) температура T ; б) внешнее давление P ; в) состав, выражаемый числом молей $n_1, n_2 \dots n_i$ компонентов или молярными долями $x_1, x_2 \dots x_i$, где

$$x_i = n_i / \sum_i n_i.$$

Для описания термодинамического поведения металлических систем применяются следующие функции: V - объем; S - энтропия; E - внутренняя энергия системы; $H = E + P \cdot V$ - энтальпия (теплосодержание); $G = E + P \cdot V - TS = H - TS$ - свободная энергия Гиббса.

С физической точки зрения введенные термодинамические функции и независимые переменные связываются известными законами термодинамики. Первый закон термодинамики утверждает, что **увеличение внутренней энергии системы dE равно разности между теплотой δQ , сообщенной системе из окружающей среды, и работой $\delta W = P \cdot dV$, совершенной системой над окружающей средой: $dE = \delta Q - P \cdot dV$.**

Определяя изменение энтропии в обратимом процессе как $dS = \delta Q/T$, можно получить удобную математическую форму первого закона: $dE = T \cdot dS - P \cdot dV$.

Приведенные обозначения термодинамических функций относятся к произвольному количеству вещества. Соответствующие молярные величины получаются делением самой величины на число молей $\sum_i n_i$. Например, молярный (мольный) объем $V_m = V / \sum_i n_i$.

Компоненты металлических систем имеют присущие им парциальные термодинамические функции: $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$. Отсюда

следует, что изменение объема, вызванное изменением числа молей на dn , есть $dV = \sum_i V_i dn_i$.

Для полного определения термодинамических функций выбираются стандартные состояния, в качестве которых часто используют состояние чистого вещества. Разница между парциальной молярной величиной для компонента в растворе и молярной величиной для чистого вещества называется **относительной парциальной величиной (смешения)**: $V_i^M = \Delta V_i = \bar{V}_i - V_i^0$. При этом относительные интегральные молярные величины определяются как разность молярных величин и суммы соответствующих величин для чистых веществ, присутствующих в рассматриваемой системе:

$$V^M = V_m - \sum_i x_i \cdot V_i^0 = \sum_i x_i \cdot V_i^M.$$

С помощью подобных же выражений определяются интегральные молярные энтропия S^M , теплота H^M и свободная энергия G^M смешения компонентов.

В идеальном приближении с учетом $V^M=0$ и $H^M=0$ свободная энергия систем определяется как $G_{id}^M = RT \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i$, а энтропия

таких систем. Для "регулярных" бинарных систем с учетом $V^M \neq 0$ и $H^M \neq 0$ и приближенного значения энтропии смешения, равного "идеальному", свободная энергия смешения может быть оценена как $G^M = x_1 x_2 \cdot \Omega + R \cdot T \cdot [x_1 \cdot \ln(x_1) + x_2 \cdot \ln(x_2)]$, где Ω - параметр взаимодействия системы, определяемый в рамках квазихимической трактовки растворов как $\Omega = z \cdot N_0 \cdot [E_{12} - 0.5 \cdot (E_{11} + E_{22})]$, где z - координационное число; $N_0 = N_1 + N_2$ - число атомов в растворе, E_{11} , E_{12} и E_{22} - энергии одноименных и разноименных связей атомов в растворе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданов Г.С., Хунджа А.Г. Лекции по физике твердого тела. М.: Изд. МГУ, 1988.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978.
3. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.:Изд. МГУ, 1986.
4. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968.
5. Люпис К. Химическая термодинамика материалов./ Пер. с анг. М.: Металлургия, 1989.
6. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978.
7. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978.
8. Физическое металловедение. Издание третье./ Под ред.Р.Кана и П.Хаазена. Т.1 и 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. М.: Металлургия, 1987.
9. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958.
10. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966.
11. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. /Пер. с нем. М.: Металлургия, 1972.
12. Смирнов Е.А. Термодинамика сплавов. М.: МИФИ, 1985.
13. Смирнов Е.А. Применение термодинамики необратимых процессов к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах. М.: МИФИ, 1984.
14. Гуров К.П., Смирнов Е.А., Шабалин А.Н. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах. М.: МИФИ, 1990.

15. Ройтбурд А.Л. Особенности развития фазовых превращений в кристаллах. // В сб. "Проблемы современной кристаллографии" М.: Наука, 1975.
16. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
17. ХолломонД.Н., Тарнбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях. //В сб. "Успехи физики металлов" т.1, М.: Металлургия, 1956.
18. Burke J. The Kinetics of Phase Transformations in Metals. Pergamon Press Ltd., 1965.
19. Иверонова В.И.; Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
21. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат, 1978.
22. Лесник А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов. М.: ГИФМЛ, 1962.
23. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Металлургия, 1969.
24. Cohen M., Machlin E.S.,Paranjpe V.G. Thermodynamics of the Martensitic Transformation In: Thermodynamics in 'Physical Metallurgy" (by ed. C. Zener). ASM,1951.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.....	5
1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СТИМУЛЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....	5
1.2. УСЛОВИЯ И КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ ФАЗ В СПЛАВАХ.....	13
1.3. ТЕРМОДИНАМИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ФАЗ.....	21
Вопросы и задачи к главе 1	29
2. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВАХ.....	31
2.1. ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ В СПЛАВАХ.....	31
2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ (ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ II РОДА).....	35
2.3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ.....	40
2.4. КВАЗИХИМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА.....	48
Вопросы и задачи к главе 2	52
3. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ.....	54
3.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСПАДА.....	54
3.2. СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД.....	57
3.3. РАСПАД ПО МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ....	61
3.4. ТЕРМОДИНАМИКА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ	63
3.5. Коагуляция выделений.....	68
Вопросы и задачи к главе 3	71
4. ТЕРМОДИНАМИКА МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....	72
Вопросы и задачи к главе 4	77
ПРИЛОЖЕНИЕ: Основные термодинамические функции и методы описания металлических систем	79
Список использованной литературы.....	81

Евгений Александрович Смирнов

ТЕРМОДИНАМИКА
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Редактор Шумакова Н.В.

Компьютерная верстка Кочубей Е.Н.

ЛР № 020676 от 09.12.97.

Подписано в печать 29.12.97. Формат 60×84 1/16

Печ. л. 5,25. Уч.-изд.л. 5,5. Тираж 100 экз. Заказ 1104 Изд. № 043-1.

Московский государственный инженерно-физический институт
(технический университет). Типография МИФИ.

115409, Москва, Каширское шоссе, 31