

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ  
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
Проекты РФФИ # 00-02-17692, # 00-15-96709, и # 03-02-17204а.

## Кинетика упорядочений типа $L1_2$ и $L1_0$ в сплавах

В. Г. Вакс<sup>1)</sup>

Российский Научный Центр “Курчатовский Институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 июня 2003 г.

Дается обзор современных представлений об эволюции микроструктуры при фазовых превращениях упорядочения по типу  $L1_2$  и  $L1_0$  в ГЦК сплавах. Описываются теоретические методы, развитые для описания этой эволюции, и основные результаты, полученные с помощью этих методов. Теоретические результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными наблюдениями.

PACS: 05.70.Fh, 61.50.Ks

**1. Введение.** Исследования микроструктурной эволюции при фазовых превращениях (ФП) упорядочения или распада сплавов (называемых “диффузионными” превращениями) имеют как фундаментальный, так и прикладной интерес. С фундаментальной стороны, зарождение и эволюция упорядоченных антифазных доменов (АФД) или выделений новой фазы являются классическим примером динамики неравновесных систем и явлений самоорганизации, интенсивно исследуемых во многих областях физики и химии. С прикладной стороны, макроскопические свойства сплавов, такие как прочность, пластичность, магнитные свойства и так далее, обычно существенно зависят от их микроструктуры, в частности, от строения и распределения антифазных или межфазных границ (АФГ или МФГ), разделяющих разные АФД или разные фазы, а эта микроструктура, в свою очередь, резко зависит от тепловой и механической истории образца, в частности, от кинетического пути ФП. В связи с этим изучение кинетики фазовых превращений в сплавах является одной из наиболее актуальных проблем физического материаловедения.

Наиболее простую структуру имеет упорядочение типа В2 (типа CuZn), при котором в ОЦК сплаве  $A_cB_{1-c}$  возникают две кубические подрешетки, обогащенные, соответственно, атомами А и В и сдвинутые друг относительно друга на вектор  $[111]a/2$ , где  $a$  – постоянная ОЦК решетки. Это упорядочение описывается одним параметром порядка  $\eta$ , пропорциональным разности вероятностей заполнения дан-

ной подрешетки атомами А и атомами В. При этом имеется только два типа АФД, отличающихся знаком  $\eta$ , только один тип АФГ между такими доменами, и в большинстве исследований кинетики упорядочений рассматривался именно этот простейший случай, см. например [1–3]. В то же время упорядочения в реальных сплавах обычно намного сложнее и включают много типов АФД и АФГ. В частности, при обсуждаемых ниже упорядочениях типа  $L1_2$  или  $L1_0$ , характерных для ГЦК сплавов, имеется, соответственно, 4 или 6 разных АФД и несколько типов АФГ. Этот “многовариантный” характер упорядочений приводит к ряду существенных отличий в их кинетике от простого В2 упорядочения, включая большее разнообразие сценариев эволюции и типов промежуточных структур. Многие из этих структур имеют своеобразные свойства, важные для приложений, и эти свойства резко зависят как от состава сплава, так и от условий эволюции.

Для теоретического описания кинетики  $L1_2$  и  $L1_0$  упорядочений ранее использовались как прямое моделирование методом Монте Карло, см. например [4], так и феноменологические кинетические уравнения [5–7]. Однако прямые моделирования здесь сложны, и пока они дали мало информации о деталях эволюции. Феноменологические уравнения проще для применений, и Хачатурян с сотрудниками [5–7] использовали их для описания ряда эффектов влияния упругих деформаций на ФП. Однако в феноменологических подходах используется много произвольных допущений, которые могут приводить к существенным искажениям реальной эволюции [8], и связь этих

<sup>1)</sup>e-mail: vaks@mbslab.kiae.ru

подходов с микроскопическим описанием обычно не ясна. Недавно для описания неравновесных сплавов были развиты последовательные статистические методы [9–12], и в работах [12–15] они применены к исследованиям кинетики L1<sub>2</sub> и L1<sub>0</sub> упорядочений. Ниже описываются основные результаты этих работ.

**2. Основные уравнения.** Приведем основные уравнения статистической теории неравновесных сплавов [9–12], используемые для описания диффузионных ФП. Для определенности рассматриваем бинарный сплав A<sub>c</sub>B<sub>1-c</sub> при  $c \leq 0.5$ . Различные распределения атомов по узлам решетки  $i$  задаются наборами чисел заполнения  $\{n_i\}$ , где  $n_i = n_{Ai}$  равно 1 или 0, если узел  $i$  занят, соответственно, атомом А или атомом В. Гамильтониан  $H$  имеет вид

$$H = \sum_{i>j} v_{ij} n_i n_j + \sum_{i>j>k} v_{ijk} n_i n_j n_k + \dots, \quad (1)$$

где  $v_{i\dots j}$  – эффективные взаимодействия. Общее выражение для вероятности  $P$  найти распределение  $\{n_i\}$  удобно записать в виде “обобщенного распределения Гиббса”:

$$P\{n_i\} = \exp[\beta(\Omega + \sum_i \lambda_i n_i - Q)];$$

$$Q = \sum_{i>j} a_{ij} n_i n_j + \sum_{i>j>k} a_{ijk} n_i n_j n_k + \dots \quad (2)$$

Здесь  $\beta = 1/T$  – обратная температура;  $\lambda_i$  и  $a_{i\dots j}$  – параметры распределения, а “обобщенный термодинамический потенциал”  $\Omega$  определяется из условия нормировки. Как обсуждается в [17], для обычных условий фазовых превращений “квазивзаимодействия”  $a_{i\dots j}$  в (2) можно считать равными взаимодействиям  $v_{i\dots j}$  в (1), в то время как “химические потенциалы узлов”  $\lambda_i$  в отсутствие равновесия, вообще говоря, не равны друг другу. Тогда, используя “уравнение баланса” (master equation) для эволюции вероятности  $P$  в (2) и обычную термоактивационную модель для вероятности обмена атомами между узлами, можно получить следующее основное уравнение, описывающее эволюцию средних по распределению (2) заполнений узлов  $\langle n_i \rangle = c_i$  [9–12]:

$$dc_i/dt = \sum_j M_{ij} 2 \sinh[\beta(\lambda_j - \lambda_i)/2]. \quad (3)$$

При этом химические потенциалы узлов  $\lambda_i(c_j)$  находятся из условий самосогласования:

$$c_i = \langle n_i \rangle = \text{Tr}(n_i P\{\lambda_j\}), \quad (4)$$

где  $\text{Tr}(\dots)$  означает суммирование по всем наборам  $\{n_i\}$ . При написании аналогичного (4) соотношения

для “обобщенной подвижности”  $M_{ij}$  в (3) будем для простоты использовать модель парных взаимодействий, когда гамильтониан  $H$  в (1) содержит только первую сумму, и модель прямого обмена атомов А и В между соседними узлами  $i$  и  $j$  (обобщение для более реалистической модели обмена через вакансию дано в [10]). Тогда  $M_{ij}$  дается выражением [12]

$$M_{ij} = \gamma_{ij} \langle n'_i n'_j \exp[\beta A_{ij}(n_k)/2] \rangle;$$

$$A_{ij} = \lambda_i + \lambda_j - \sum_k (v_{ik} + u_{ik} + v_{jk} + u_{jk}) n_k, \quad (5)$$

где  $n'_i = n_{Bi} = (1 - n_i)$ ;  $u_{ij} = V_{ij}^{AA} - V_{ij}^{BB}$  – “асимметричный потенциал”, введенный в [16], и фактор  $\gamma_{ij}$  пропорционален вероятности обмена атомами А и В между узлами  $i$  и  $j$  в единицу времени.

Чтобы из уравнений (4) и (5) найти явные выражения для  $\lambda_i(c_j)$  и  $M_{ij}(c_k)$ , нужно использовать тот или иной приближенный метод статистической физики. Простейшим таким методом является кинетическое приближение среднего поля (ПСП, или mean-field approximation – MFA), в котором каждый оператор  $n_i$  в правой части (4) и (5) заменяется на среднее  $c_i = c_i(t)$ . При этом  $\lambda_i$  и  $M_{ij}$  принимают вид

$$\lambda_i^{\text{MFA}} = T \ln(c_i/c'_i) + \sum_j v_{ij} c_j; \quad (6)$$

$$M_{ij}^{\text{MFA}} = \gamma_{ij} \{c_i c_j c'_i c'_j \exp[\beta \sum_k (u_{ik} + u_{jk}) c_k]\}^{1/2}, \quad (7)$$

где  $c'_i = 1 - c_i$ .

Кроме простого ПСП, для решения уравнений (4) и (5) можно использовать и более точные методы. Так, для упорядочений типа В2 и D0<sub>3</sub> в ОЦК решетке существенное уточнение описания достигается при использовании вместо ПСП приближения парных кластеров (ППК), в котором зависимости  $\lambda_i(c_j)$  и  $M_{ij}(c_k)$  также можно выписать аналитически [17]. Однако для описания ГЦК сплавов с упорядочениями L1<sub>2</sub> и L1<sub>0</sub> как ПСП, так и ППК недостаточны, поскольку для этих сплавов характерны сильные многочастичные корреляции, затрудняющие упорядочения. Эти корреляции можно адекватно описывать методом вариации кластеров (МВК) с использованием 4-частичных (тетраэдрических) или больших кластеров, см. [12] и цитированую там литературу. Однако МВК весьма громоздок, и использовать его для интересующих нас существенно неоднородных систем вряд ли возможно. В связи с этим в [12] был предложен упрощенный вариант МВК, тетраэдрический метод кластерных полей (ТМКП), который для реалистических моделей взаимодействий

описывает термодинамику  $L1_2$ - и  $L1_0$ -упорядочений столь же точно, как МВК. Это иллюстрируется рис.1, где приводятся фазовые диаграммы концентрация-температура ( $c$ - $T$ ) для моделей 2 и 4. Сплошные и пунктирные линии соответствуют расчетам в ТМКП и МВК; точечная - границы устойчивости неупорядоченной фазы в ТМКП [12].

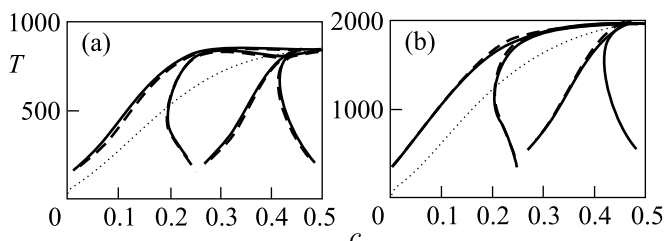


Рис.1. Равновесные фазовые диаграммы концентрация-температура ( $c$ - $T$ ) для моделей 2 и 4. Сплошные и пунктирные линии соответствуют расчетам в ТМКП и МВК; точечная - границы устойчивости неупорядоченной фазы в ТМКП [12].

температура, вычисленные в ТМКП и в МВК для обсуждаемых ниже моделей 2 и 4. В то же время вычисления в ТМКП намного проще, чем в МВК, что позволяет применять этот метод и к неравновесным системам [11–14]. Так же как в ПСП и ППК, зависимость  $\lambda_i(c_j)$  в ТМКП выписывается в явном виде, только вместо аналитических формул типа (6) эта зависимость для каждого узла  $i$  находится из системы четырех алгебраических уравнений, которая просто решается численными методами. В то же время для подвижности  $M_{ij}$  (5) упомянутые корреляции несущественны [12], и для нее обычно можно использовать простое выражение (7).

Описанные методы позволяют без существенных трудностей решать уравнения (3) для систем, включающих до  $10^5 - 10^6$  атомов, и времен  $t \gtrsim (10^3 - 10^4)\gamma_{ij}^{-1}$ , что обычно достаточно для изучения основных черт микроструктурной эволюции [11–14].

**3. Используемые методы и модели.** Кинетика фазовых превращений (ФП) после закалки сплава из неупорядоченной ГЦК фазы  $A1$  в фазу  $L1_2$ , в двухфазную область  $A1+L1_2$  или в фазу  $L1_0$  исследовалась методами компьютерного моделирования на основе уравнения (3) и описанного выше ТМКП [11–14]. Использовался ряд моделей с различными радиусами взаимодействий  $r_v$ .

1) Модели 1, 2 и 3 с короткодействием, в которых “приведенное взаимодействие”  $v'_n = v_n/v_1$  (где  $v_n$  соответствует взаимодействию  $n$ -х соседей) отлично от нуля только для вторых соседей;  $v_1 = 1000$  К, а значения  $v'_2$  равны, соответственно, 0.125, 0.25 и 0.5.

2) Модель 4 со значениями  $v_n$ , оцененными в [18] из экспериментальных данных для сплавов Ni-Al:  $v_1 = 1680$ ,  $v_2 = -210$ ,  $v_3 = 35$ , и  $v_4 = -207$  (в К), что соответствует “промежуточному” значению  $r_v$ .

3) Модель 5 с “протяженными” взаимодействиями:  $v_1 = 1000$  К;  $v'_2 = -0.5$ ;  $v'_3 = 0.25$  и  $v'_4 = -0.125$ .

При изучении ФП  $A1 \rightarrow A1+L1_2$  и  $A1 \rightarrow L1_0$  рассматривались также модели 1' – 5' и 1'' – 5'', которые соответствуют добавлению к указанным выше “химическим” взаимодействиям  $v_n$  в моделях 1 – 5 “деформационных”, или “упругих” взаимодействий, связанных с локальными искажениями решетки вокруг разных атомов. Эти взаимодействия оценивались из данных, соответственно, для Ni-Al и Co-Pt сплавов, как описано в работах [12] и [14].

Структуры фаз  $L1_2$  и  $L1_0$  показаны на рис.2. Заполнения  $c_i$  узлов ГЦК решетки  $R_i$  в этих фазах опи-

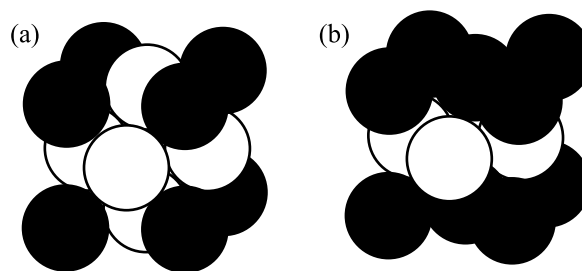


Рис.2. Структуры фаз: (a)  $L1_2$ ; (b)  $L1_0$

сываются тремя параметрами порядка  $\eta_\alpha$ , соответствующими трем сверхструктурным векторам  $k_\alpha$ :

$$c_i = c + \eta_1 e^{ik_1 R_i} + \eta_2 e^{ik_2 R_i} + \eta_3 e^{ik_3 R_i};$$

$$k_1 = (100)\frac{2\pi}{a}, \quad k_2 = (010)\frac{2\pi}{a}, \quad k_3 = (001)\frac{2\pi}{a}, \quad (8)$$

где  $a$  – постоянная ГЦК решетки. В однородной фазе  $L1_2$  параметры  $\eta_\alpha$  связаны равенствами:  $|\eta_1| = |\eta_2| = |\eta_3| = \eta_0$ , где  $\eta_0$  – равновесное значение  $|\eta_\alpha|$  и  $\eta_1 \eta_2 \eta_3 > 0$ , так что возможны 4 типа упорядоченных доменов. Один из них изображен на рис.2а, а три других получаются из него сдвигом подрешетки атомов меньшинства (темных) на вектор  $(011)a/2$ ,  $(101)a/2$  или  $(110)a/2$ . В фазе  $L1_0$  с тетрагональной осью  $a$  отличен от нуля только один параметр  $\eta_\alpha = \pm\eta_0$ , так что возможны 6 типов упорядоченных доменов, по два для каждого из трех направлений  $a$ .

Обсуждаемые нами частично упорядоченные состояния удобно описывать с помощью “локальных” параметров порядка  $\eta_{\alpha i}$  и концентраций  $c_i$ , соответствующих пространственному усреднению по некоторой области. Ниже используются параметры  $\eta_{\alpha i}^2$  и  $\bar{c}_i$ , получаемые усреднением по ближайшим соседям  $j_{nn}(i)$  каждого узла  $i$ , и величины  $\eta_i^2$ , характеризующие полную степень локального порядка:

$$\eta_{\alpha i}^2 = \frac{1}{16} \left( c_i + \frac{1}{4} \sum_{j \in n(i)} c_j e^{i \mathbf{k}_\alpha \mathbf{R}_{ji}} \right)^2;$$

$$\bar{c}_i = \frac{1}{4} \left( c_i + \frac{1}{4} \sum_{j \in n(i)} c_j \right); \quad \eta_i^2 = (\eta_{1i}^2 + \eta_{2i}^2 + \eta_{3i}^2), \quad (9)$$

где  $\mathbf{R}_{ji} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ . В [12] показано, что распределение величин  $\eta_i^2$  близко к распределению интенсивности, измеряемому методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) [19, 20]. Поэтому результаты моделирования на рисунках ниже обычно приводятся в “ $\eta^2$ -представлении”, в котором интенсивность зачернения линейно меняется с  $\eta_i^2$  между его минимальным и максимальным значениями от черного к белому цвету.

Наше моделирование проводилось в ГЦК решетках с объемом  $V_b = L^2 \times H$  (где  $L$  и  $H$  ниже даются в постоянных решетки  $a$ ) с периодическими граничными условиями. Использовалось как трехмерное (3D) моделирование с  $H = L$ , так и квази-2D моделирование с  $H = 1$ . Ниже приводятся в основном результаты квази-2D моделирования, в которых удается рассмотреть структуры больших размеров, но в оригинальных работах [12–14] эти результаты проверялись и дополнялись 3D моделированием.

**4. Кинетика упорядочений типа L1<sub>2</sub>.** При рассмотрении упорядочений типа L1<sub>2</sub> мы обсудим следующие вопросы.

1) Зависимость микроструктурной эволюции при ФП A1→L1<sub>2</sub> от типа взаимодействий  $v_{ij}$ , а также от концентрации  $c$  и температуры  $T$  сплава.

2) Влияние упругих взаимодействий на кинетику распада с упорядочением по типу A1→A1+L1<sub>2</sub>.

При исследованиях этих проблем в работах [11–13] было найдено, что характер микроструктурной эволюции резко зависит от типа взаимодействий  $v_{ij}$ , особенно от их эффективного радиуса  $r_v$ , а также от степени нестехиометричности  $\delta c = (c - 0.25)$  и температуры  $T$ . При этом рост радиуса  $r_v$ , нестехиометричности  $\delta c$  и температуры  $T$  делает микроструктуры более изотропными, а АФГ – более диффузными и подвижными. В то же время для сплавов с короткодействием при малых  $\delta c$  и невысоких  $T$  микроструктуры являются резко анизотропными, а АФГ – тонкими и малоподвижными.

Эти структурные особенности иллюстрируются рисунками 3–8. На рис.3 показана эволюция доменной структуры при ФП A1→L1<sub>2</sub> для модели 4 с “промежуточным” радиусом взаимодействий при нестехиометрическом составе  $c = 0.22$ . Видно, что распределение АФГ при этом полностью изотропно. Основным механизмом эволюции является рост больших доменов за счет меньших путем движения АФГ, ха-

Место для тонового рисунка

Рис.3. Временная эволюция модели 4 при ФП A1→L1<sub>2</sub>, показанная в  $\eta^2$ -представлении, для моделирования в объеме  $V_b = 128^2 \times 1$  при  $c = 0.22$ ,  $T = 1150$  (здесь и ниже – в К), и следующих значениях приведенного времени  $t' = \gamma_{ij} t$ : (a) 5; (b) 50; (c) 120; (d) 125; (e) 140; (f) 250. Символ A, B, C или D указывает тип упорядоченных доменов, а толстые стрелки указывают процессы их слияния

актерный также и для простого упорядочения B2, и только этот механизм и обсуждался ранее [1–3]. В то же время рис.3 показывает, что для рассматриваемых многовариантных упорядочений важен и другой механизм, слияние однотипных доменов, отсутствующий для простых упорядочений B2 только с двумя типами доменов. Видно, что есть два типа таких процессов: а) “расщепление” АФГ между двумя АФД, разделяющими сливающиеся однотипные домены, и б) исчезновение промежуточного домена. Примеры процессов типа (a) видны в нижней половине кадров 3b–3e, а два процесса типа б) видны в левой верхней части кадров 3b–3d.

Другой характерной чертой L1<sub>2</sub> упорядочений с изотропными АФГ является наличие на поздних стадиях эволюции приблизительно равноугольных тройных стыков АФД с углами  $\simeq 120^\circ$  между прилегающими АФГ. Сравнение с ТЭМ-наблюдениями, показанными на рис.4 (и поясняемыми ниже при рассмотре-

нии рис.10), показывает, что этот вывод согласуется с опытами.



Рис.4. ТЭМ-изображение АФГ, возникших в сплаве  $\text{Cu}_{0.83}\text{Pd}_{0.17}$  при ФП  $\text{A1} \rightarrow \text{A1} + \text{L1}_2$  на стадии конгруэнтного упорядочения и смачиваемых затем неупорядоченной фазой [19]

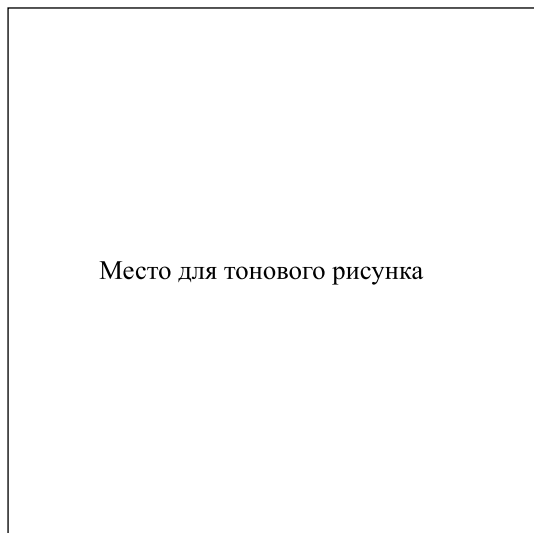


Рис.5. То же, что на рис.3, но при  $c = 0.25$ , и таких  $t'$ : (a) 5; (b) 10; (c) 50; (d) 250

На рис.5 показана эволюция той же модели, что на рис.3, но при  $c = 0.25$ . Видно, что при переходе к стехиометрическому составу микроструктуры заметно меняются, несмотря на малость изменения концентрации. В распределении АФГ появляется анизотропия, тенденция к образованию АФГ с ориентацией типа (100), называемых “консервативными” и обсуждаемых ниже, а для неконсервативных АФГ заметна тенденция к “фасетированию”, образованию ступенчатых структур, в которых выигрыш в энергии для (100)-ориентированных сегментов преобладает над проигрышем в энергии, связанным с увеличением общей длины такой АФГ.

Кинетика  $L1_2$  упорядочения в сплавах с короткодействием иллюстрируется рис.6. Видно, что микроструктуры здесь резко анизотропны, и в них преобла-

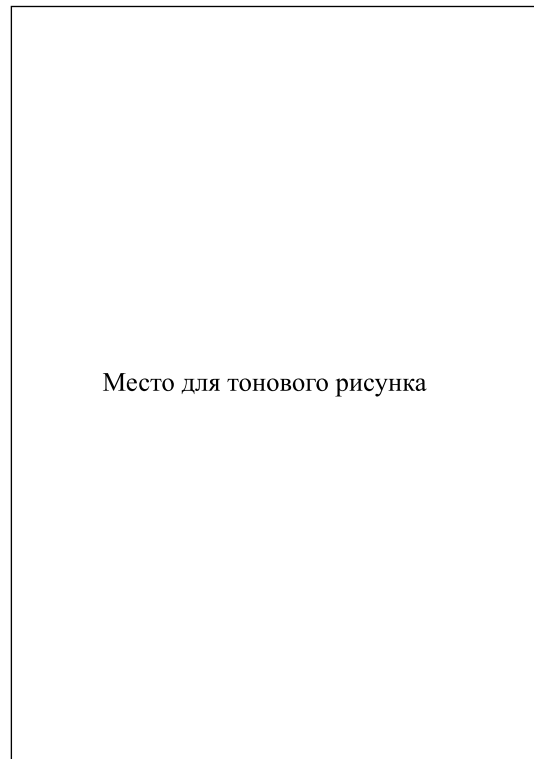


Рис.6. То же, что на рис. 5, но для модели 1 с  $v'_2 = -0.125$  при  $V_b = 64^2 \times 1$ ,  $T = 350$  и таких  $t'$ : (a) 2; (b) 3; (c) 20; (d) 100; (e) 177; (f) 350

дают упоминавшиеся консервативные АФГ. При взаимодействии только ближайших соседей,  $v_{n>1} = 0$ , энергия этих АФГ равна нулю [21]. Поэтому при рассматриваемых малых  $|v_2/v_1| \simeq 0.1$  энергия таких АФГ тоже мала и их преобладание в структуре естественно, а ширина этих АФГ (которая при  $v_{n>1} = 0$  составляет только один атомный слой [21]) заметно меньше, чем для неконсервативных АФГ.

Рис.6 иллюстрирует и другие особенности структуры  $L1_2$ -упорядоченных сплавов с короткодействием: упоминавшиеся “ступенчатые” АФГ с консервативными сегментами; тройные стыки АФД с двумя перпендикулярными консервативными и одной неконсервативной АФГ; “четверные” стыки АФД (например, в левой и нижней частях кадров 6b-6f), в которых неконсервативная часть двух тройных стыков имеет длину атомного порядка, и т.д. Все эти особенности наблюдались при ТЭМ и ЭМВР исследованиях сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [19, 20], см. рис.7 и 8.

Малость энергии консервативных АФГ делает их крайне малоподвижными. Поэтому эволюция, рост

Место для тонового рисунка

Рис.7. (а) Изображение АФГ в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР); (б) схематическое изображение атомной структуры этой АФГ [20]

доменов, осуществляется движением неконсервативных АФГ. Рис.6 иллюстрирует своеобразие происходящих при этом процессов. Так, в левой нижней части кадра 6b и левой верхней части кадра 6d видны процессы “заматания” пары вертикальных консервативных АФГ движущейся неконсервативной АФГ. В левом верхнем углу кадров 6b и 6c виден процесс “смачивания” консервативной АФГ прилегающими неконсервативными АФГ, после чего домен, ограниченный неконсервативными АФГ, быстро “схлопывается”. Левее и выше центра кадров 6d-6f виден необычный процесс “расщепления” неконсервативной АФГ на две консервативные и одну неконсервативную с образованием нового АФД, и т.д. Все эти своеобразные кинетические эффекты, предсказываемые теорией, связаны с малостью энергии консервативных АФГ в рассматриваемых сплавах.

Обсудим теперь ФП упорядочения с распадом сплава типа  $\text{A1} \rightarrow \text{A1} + \text{L1}_2$ . В образующейся при этом двухфазной области каждый  $\text{L1}_2$ -упорядоченный домен окружен неупорядоченной фазой  $\text{A1}$ , и возможная анизотропия структуры определяется анизотропией МФГ. В работах [21, 12] показано, что в от-

Место для тонового рисунка

Рис.8. (а) ТЭМ-изображение сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , показывающее АФГ с векторами смещений  $\mathbf{R}_2 = [101]a/2$  и  $\mathbf{R}_3 = [011]a/2$ ; (б) ЭМВР-изображение некоторых АФГ в сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [19]

сутствие дальнедействующих упругих сил, то есть при наличии только “химических” взаимодействий, энергия МФГ практически изотропна для всех моделей, включая модели с короткодействием (в отличие от обсуждавшихся выше энергий АФГ). Но при заметном несоответствии  $\varepsilon = |a_{\text{A1}} - a_{\text{L1}_2}|/a_{\text{A1}}$  между постоянными решеток  $\text{A1}$  и  $\text{L1}_2$  фаз, вблизи МФГ возникают упругие силы, которые стремятся ориентировать ее вдоль “упруго мягких” направлений типа (100). Величина этих упругих сил растет с ростом размера  $l$  выделений (преципитатов). Поэтому с ростом  $l$  в ходе эволюции упругие силы растут и анизотропия МФГ становится большой даже при относительно малых  $\varepsilon \lesssim 0.01$ . Это приводит к образованию своеобразных структур с особыми свойствами, в частности, “суперсплавов”, структура которых ил-

люстрируется рис.9. Эти сплавы имеют выдающиеся прочностные и жаростойкие свойства и широко применяются в аэрокосмической технике [22].

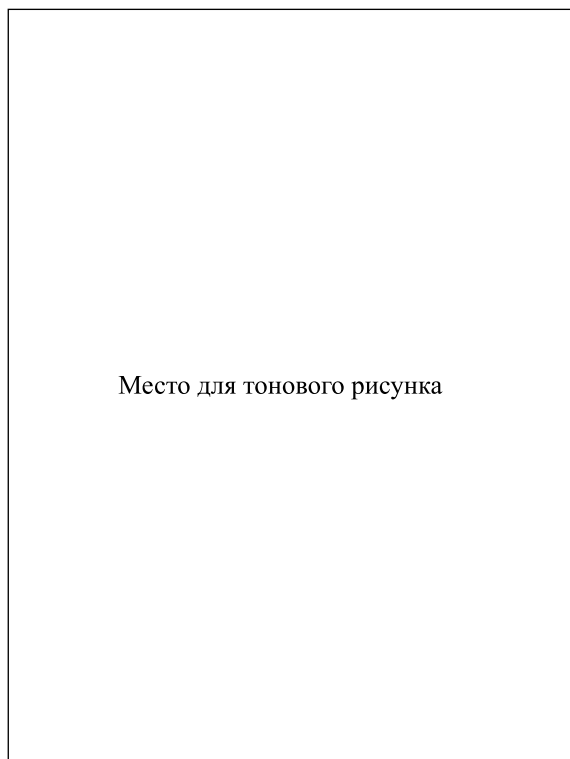


Рис.9. Металлографическое изображение двухфазной структуры  $A1+L1_2$ , образованной кубоидами  $L1_2$ -фазы с размером порядка 0.2 мкм в неупорядоченной  $A1$ -фазе суперсплава типа Ni-Al [22]

Феноменологическая теория образования структур данного типа развивалась Хачатуряном с сотрудниками [6, 7]. Микроскопический подход работ [11, 12] позволил детализировать эту теорию и объяснить ряд наблюдаемых эффектов. В качестве иллюстрации на рис.10 приводятся результаты моделирования ФП  $A1 \rightarrow A1+L1_2$  для модели 2'. Кадр 10a показывает начальную стадию "конгруэнтного" (то есть происходящего без изменения исходной концентрации) упорядочения, а также начало смачивания фазой  $A1$  первоначально возникших АФГ, что постепенно превращает эти АФГ в МФГ. Кадр 10b иллюстрирует следующую стадию, в ходе которой первоначальные АФД превращаются в упорядоченные преципитаты, а избыточные атомы большинства (темные) диффундируют к окружающим МФГ. Далее начинается рост больших преципитатов за счет "испарения" меньших (кадры 10c-10f), и начинают проявляться обсуждавшиеся эффекты выстраивания МФГ вдоль направлений типа (100). При этом, не-

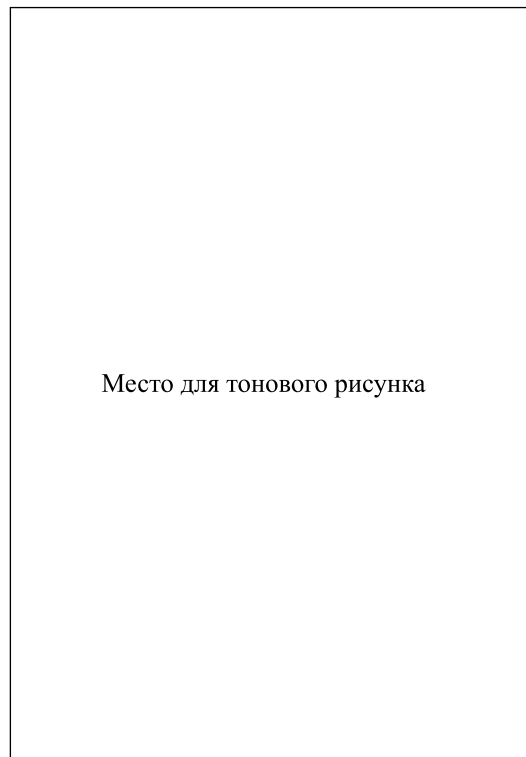


Рис.10. Временная эволюция модели 2' при ФП  $A1 \rightarrow A1+L1_2$  для  $V_b = 64^2 \times 1$ ,  $c = 0.17$ ,  $T = 400$  и таких  $t'$ : (a) 10; (b) 100; (c) 500; (d) 1000; (e) 2000; (f) 4200. Интенсивность зачернения линейно меняется с  $c_i$  между его минимальным и максимальным значениями от черного к белому цвету

смотря на крайнюю упрощенность и малый размер модели, моделирование воспроизводит и объясняет ряд структурных черт, характерных для реальных суперсплавов. Так, "воронки" типа, показанного в левом верхнем углу кадров 10c и 10d, видны у левого края рис.9; Г-образные уступы типа, показанного в левом верхнем углу кадра 10f, видны у верхнего края и справа от центра рис.9; "цепочки" преципитатов типа, показанного в нижней трети кадров 10e и 10f, видны во многих местах рис.9, и т.д.

**5. Кинетика упорядочений типа  $L1_0$ .** В структуре  $L1_0$ , в отличие от  $L1_2$ , имеется выделенная ось, нормальная к чередующимся плоскостям разных атомов на рис.2b и называемая ниже осью  $c$ . Поскольку размеры и взаимодействия разных атомов различны, то вдоль оси  $c$  имеется тетрагональная деформация  $\epsilon$ . Кроме того, тетрагональность АФД в  $L1_0$  фазе приводит к наличию двух разных типов АФГ: типа "смещения" (shift-APB), разделяющих АФД с одной осью  $c$ , и "поворотных" (flip-APB), разделяющих АФД с перпендикулярными осями  $c$ .

В зависимости от степени влияния деформации  $\varepsilon$  на кинетику упорядочения, эволюцию при ФП  $A1 \rightarrow L1_0$  можно разбить на три стадии.

I. Начальная стадия образования мельчайших  $L1_0$ -упорядоченных доменов, когда их тетрагональная деформация еще мало влияет на эволюцию и в каждой микроструктуре все 6 типов доменов представлены примерно одинаково.

II. Следующая, промежуточная стадия, соответствующая ТЭМ-изображениям типа “твид”, иллюстрируемым рис.11а. Тетрагональная деформация

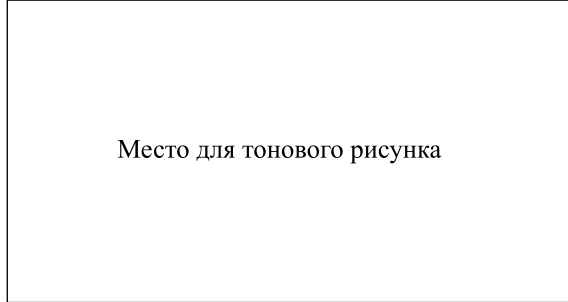


Рис.11. ТЭМ-изображение сплава FePd при ФП  $A1 \rightarrow L1_0$  и отжиге при  $T < T_c$  в течение (а) 3 ч; (б) 61 ч [5]. Светлые области соответствуют доменам с одним из направлений оси  $c$  (типа  $A$  и  $\bar{A}$  или  $B$  и  $\bar{B}$ ), темные – всем другим областям

АФД здесь приводит к преимущественной ориентации поворотных АФГ вдоль направлений типа (110), и в каждой такой локально ориентированной области число АФД с энергетически невыгодной ориентацией оси  $c$  типа (001) уменьшено, но еще сравнимо с числом АФД “выгодных” ориентаций (100) и (010).

III. Конечная, “двойниковая” (twin)-стадия, когда тетрагональное искажение АФД становится главным фактором эволюции и приводит к образованию “твин”-полос вдоль направлений типа (110), см. рис.11б. Каждая полоса содержит только два типа АФД с одинаковой осью  $c$ , и ориентации этой оси (100) и (010) в соседних полосах чередуются.

Физической причиной для (110)-ориентации поворотных АФГ является выигрыш в упругой энергии прилегающих доменов: при других ориентациях АФГ эта энергия растет с ростом доменов пропорционально их объему [5, 15]. Для АФД с характерным размером  $l$ , поверхностью  $S_d$  и модулем сдвига  $c_s$  упругая энергия  $E_{el} \sim c_s \varepsilon^2 l S_d$  начинает влиять на эволюцию тогда, когда эта энергия становится сравнимой с поверхностной энергией  $E_s \sim \sigma S_d$ , где  $\sigma$  – поверхностное натяжение АФГ. Твид-стадия II соответствует

соотношению  $E_{el} \sim E_s$  или характерному размеру АФД:

$$l_0 \sim \sigma / c_s \varepsilon^2, \quad (10)$$

который резко растет с уменьшением деформации  $\varepsilon$ .

На рис.12–17 приводятся некоторые результаты моделирования ФП  $A1 \rightarrow L1_0$  [14]. Символ  $A$  или

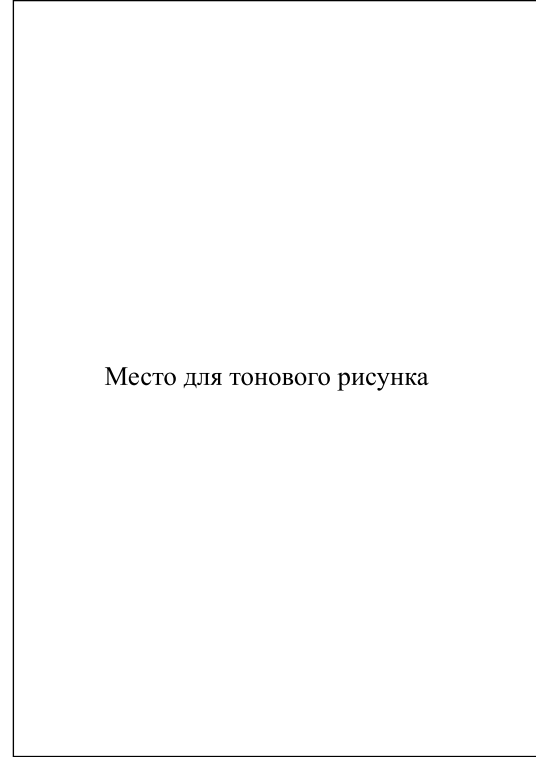


Рис.12. Эволюция модели 5'' при ФП  $A1 \rightarrow L1_0$  для  $V_b = 128^2 \times 1$ ;  $c = 0.5$ ; приведенной температуры  $T' = T/T_c = 0.7$ ; максимальной деформации  $|\varepsilon_m| = 0.1$  и таких  $t'$ : (а) 10; (б) 20; (с) 50; (д) 100; (е) 250; (ф) 280. Вставка показывает зачернение при изменении  $\eta_i^2$  от нуля до  $\eta_{\max}^2 \approx 0.20$ . Символ  $A$ ,  $\bar{A}$ ,  $B$ ,  $\bar{B}$ ,  $C$  или  $\bar{C}$  означает тип упорядоченного домена, а толстая, тонкая или одинарная стрелка указывает, соответственно, процесс слияния доменов, стык четырех АФД или процесс расщепления АФГ

$\bar{A}$ ,  $B$  или  $\bar{B}$  и  $C$  или  $\bar{C}$  на этих рисунках указывает АФД с осью  $c$ , направленной, соответственно, вдоль главной оси кристалла (100), (010) и (001), и с положительным или отрицательным значением соответствующего параметра порядка  $\eta_\alpha$ . Температура  $T$  дается в приведенных значениях  $T' = T/T_c$ , где  $T_c$  – критическая (максимальная) температура  $L1_0$  упорядочения. Для моделей 1'', 2'', 3'', 4'' и 5'' это  $T_c$  равно, соответственно, 614, 840, 1290, 1950 и 2280 К. Локальная деформация  $\varepsilon$  пропорциональна квадрату



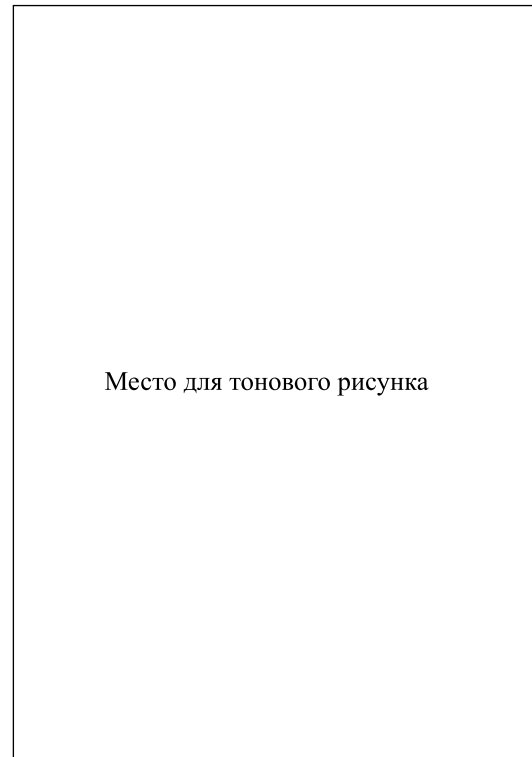
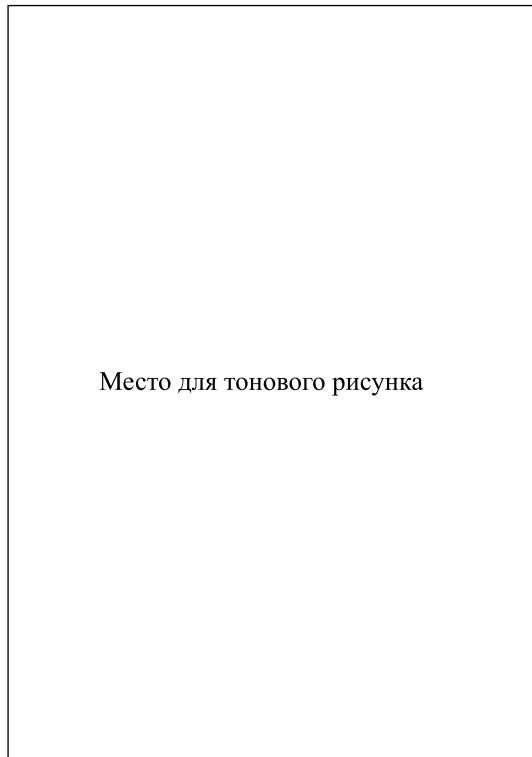


Рис.13. То же, что на рис.12, но при  $|\varepsilon_m| = 0.15$ ;  $\eta_{\max}^2 \simeq 0.21$  и таких  $t'$ : (а) 10; (б) 20; (с) 50; (д) 150; (е) 172; (ф) 350. На кадре (д) зачернение линейно меняется с  $\eta_{2i}^2$  при его изменении от нуля до  $\eta_{\max}^2 \simeq 0.21$  от черного к белому цвету

Рис.14. То же, что на рис. 12, но для модели 4'' при  $|\varepsilon_m| = 0.15$ ;  $T' = 0.67$ ;  $\eta_{\max}^2 \simeq 0.24$  и таких  $t'$ : (а) 10; (б) 20; (с) 50; (д) 170; (е) 200; (ф) 700

локального параметра порядка [14], и масштаб  $\varepsilon$  характеризуется его максимальным равновесным значением  $|\varepsilon_m|$ , соответствующим  $T = 0$  и  $c = 0.5$ .

Рис.12–17 иллюстрируют квази-2D моделирование, в которых микроструктуры включают только АФГ, нормальные к плоскости рисунков (001). В этой геометрии упомянутое исчезновение объемной упругой энергии возможно только для (100) или (010)-ориентированных доменов  $A$  и  $\bar{A}$  или  $B$  и  $\bar{B}$ , разделенных поворотной АФГ с ориентацией (110) (или (1, -1, 0), что ниже для краткости не оговаривается), в то время как для (001)-ориентированных доменов  $C$  и  $\bar{C}$  упругая энергия всегда присутствует. Поэтому твид- и твин-стадии в наших моделированиях соответствуют преобладанию (110)-ориентированных АФГ и уменьшению числа доменов  $C$  и  $\bar{C}$ .

Обсудим сначала эволюцию для систем с немалым радиусом взаимодействий, иллюстрируемую рис.12–15. При этом кадры 12а–12б, 13а, 14а и 15а соответствуют начальной стадии; 12с–12д, 13б–13с, 14б–14с и 15б – твид-стадии; а остальные – твин-стадии.

Видно, что как для начальной, так и для твид-стадии характерны следующие особенности.

а) Наличие большого числа слияний однотипных доменов, которые являются здесь одним из основных механизмов эволюции.

б) Наличие своеобразных долгоживущих конфигураций, стыков 4 разных АФД (4-стыков) типа  $A_1 A_2 \bar{A}_1 A_3$  где  $A_2$  и  $A_3$  могут соответствовать любому из четырех типов АФД, отличному от  $A_1$  и  $\bar{A}_1$ .

в) Наличие многих процессов “расщепления” АФГ типа смещения, заканчивающихся либо слиянием однотипных доменов (процесс  $s \rightarrow f$ ), либо образованием 4-стыка (процесс  $s \rightarrow 4j$ ).

Так, например, процессы  $s \rightarrow f$  можно проследить на кадрах 12а–12б, 12с–12д, 12д–12е, 13с–13д, и других. Слияние с исчезновением промежуточного домена видно в правой нижней части кадров 12а–12б. Несколько долгоживущих 4-стыков видны на кадрах 12а–12д и 13с–13д, а процесс  $s \rightarrow 4j$  можно проследить в правой нижней части кадров 12а–12с. Заметим, что микроструктурные особенности б) и в) естественно объясняются тем, что поверхностное натяжение  $\sigma$  для АФГ типа смещения здесь существенно превышает  $\sigma$  для поворотных АФГ [14].

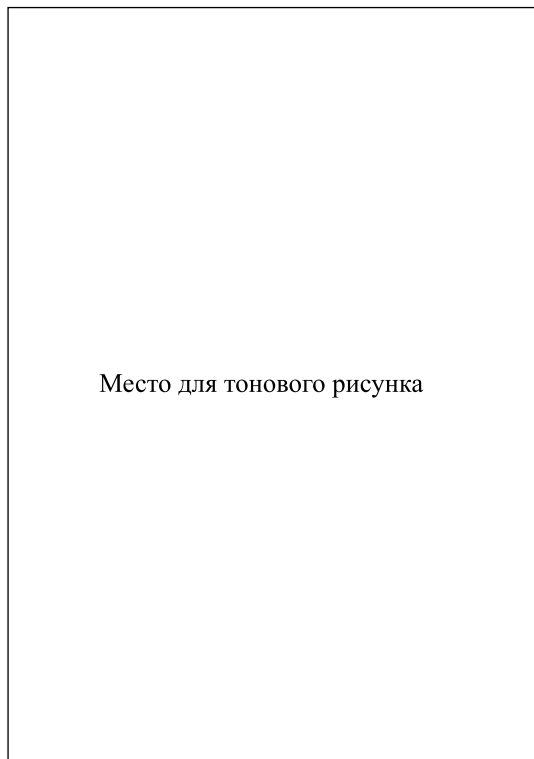


Рис.15. То же, что на рис.14, но при  $c = 0.44$ ;  $\eta_{\max}^2 \simeq 0.20$  и таких  $t'$ : (a) 10; (b) 20; (c) 50; (d) 400; (e) 750; (f) 1100

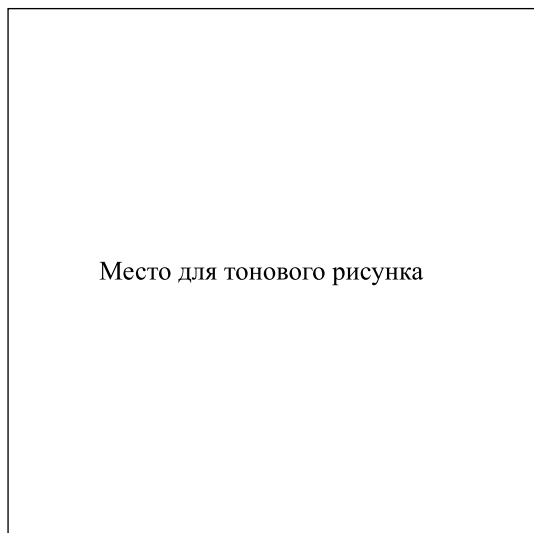


Рис.16. То же, что на рис.14, но для модели 1'' при  $T' = 0.9$  и таких  $t'$ : (a) 30; (b) 40; (c) 60; (d) 120

Кадры 12с–12d, 13б–13с, 14б–14с, 15б (так же как и 16а–16б) иллюстрируют характерные для твид-стадии процессы (110)-выстраивания поворотных АФГ и “вымирания” АФД типа С и  $\bar{C}$ . Кадры 12с–12d показывают также, что при моделировании

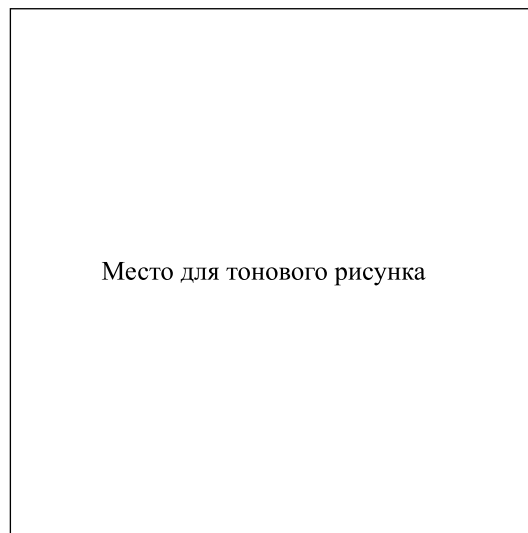


Рис.17. То же, что на рис.12, но для модели 2'' при следующих наборах значений  $(c, T', \eta_{\max}^2, t')$ : (a) (0.5, 0.77, 0.24, 350); (b) (0.5, 0.95, 0.21, 300); (c) (0.46, 0.77, 0.20, 350); (d) (0.44, 0.77, 0.19, 300)

с реалистическим значением деформации  $|\varepsilon_m| = 0.1$  (оцененным из данных о деформации сплава CoPt) характерный размер АФД на твид-стадии составляет  $l_0 \sim (20 - 40) a$ . Это согласуется с порядком величины  $l_0$ , наблюдаемым в структурных аналогах CoPt, сплавах FePd и FePt, см. рис.11а.

При обсуждении последней твин-стадии эволюции заметим, что, как видно из рис.11–16, эта стадия также распадается на две: начальную стадию III(a), в течение которой твин-полосы еще содержат много искривленных АФГ типа смещения и мелких твин-полос (“микротвинов”), и конечную, “квазиравновесную” стадию III(b), когда АФГ в основном прямолинейны, а микротвинов уже нет. При сравнении с экспериментом нужно учесть, что вследствие относительной малости объема моделирования ширина твин-полос  $d$  при моделировании имеет тот же порядок величины, что и размер доменов на твид-стадии  $l_0$ , в то время как в опытах обычно  $d \gg l_0$ , см., например, рис.11. Поэтому распределение АФГ при моделировании стадии III(a) намного ближе к равновесному, чем в обычных ТЭМ-опытах. Несмотря на это, моделирование воспроизводит и объясняет ряд особенностей этой стадии, наблюдаемых на рис.11b. Так, характерные полу-петлевые и S-образные конфигурации на рис.11b соответствуют АФГ типа смещения, образовавшимся из приблизительно равноосных доменов, характерных для начала твин-стадии, вследствие исчезновения прилегающих АФД, “неправильно” ориентированных относительно

данной твин-полосы. Это видно, например, на кадрах 12d–12f, 13e–13f, 14c–14e, и других. Образование узких и коротких микротвинов, к концам которых обычно подходят АФГ типа смещения, иллюстрируется кадром 14d и, особенно, кадром 13d. Этот кадр дан в “ $\eta_2^2$ -представлении”, аналогичном используемому в ТЭМ-наблюдениях [19], и изображенный на нем микротвин очень похож на представленные в центре рис.11b.

Конечная, “квазиравновесная” стадия эволюции иллюстрируется последними кадрами рис.13–16 и рис.17. Эти кадры демонстрируют, в частности, своеобразное явление “выстраивания” АФГ типа смещения: внутри каждой твин-полосы, направленной вдоль (110) и содержащей (100)-ориентированные домены, АФГ стремятся выстроиться нормально к некоторому направлению  $\mathbf{n}_a = (\cos \alpha, \sin \alpha, 0)$  с определенным углом  $\alpha$ , так что в соседних твин-полосах эти направления чередуются. При этом угол наклона  $\alpha$  резко зависит от типа химического взаимодействия, особенно от его радиуса  $r_v$ , а также от концентрации и температуры. Так, для модели 5'' с большим  $r_v$  угол  $\alpha$  близок к  $\pi/4$ ; для “реалистической” модели 4'' с промежуточным  $r_v$  угол  $\alpha < \pi/4$ , то есть плоскость АФГ наклонена к тетрагональной оси; а для моделей с короткодействием  $\alpha \simeq 0$ , то есть АФГ выстраиваются вдоль тетрагональной оси. Этот эффект естественно объясняется [15] конкуренцией между анизотропией поверхностной энергии (которая в системах с малым и промежуточным  $r_v$  стремится выстроить АФГ вдоль тетрагональной оси, то есть уменьшить  $\alpha$ ) и тенденцией минимизировать полную площадь АФГ в данной твин-полосе, что соответствует  $\alpha = \pi/4$ . Явление выстраивания АФГ внутри твин-полос, указанное в [15], наблюдалось в сплавах CuAu, где взаимодействия короткодействующие и  $\alpha \simeq 0$  [23], и в Co-Pt, где углы  $\alpha$  близки к показанным на кадрах 14f и 15f [15, 24]. Отметим также, что явление смачивания и расщепления АФГ типа смещения прилегающими твин-полосами, предсказанное в [14] и иллюстрируемое кадрами 15d–15f, также подтверждено недавними ТЭМ-наблюдениями для сплава  $\text{Co}_{0.4}\text{Pt}_{0.6}$  [24].

Рис.16 иллюстрирует эволюцию для модели с короткодействием типа сплавов Cu-Au. Видно, что общий характер эволюции сходен с рассмотренным выше. Однако микроструктуры содержат много консервативных АФГ, которые в фазе  $L1_0$  бывают двух типов: поворотные и типа смещения [13], и их наличие приводит к особенностям, аналогичным обсуждавшимся в связи с рис.6–8. Так, на конечном кадре 16d все АФГ типа смещения являются ступенча-

тыми, и их можно рассматривать как “фасетированные” версии наклонных АФГ на кадрах 14f, 15f, 17c и 17d. С ростом температуры  $T$  или нестехиометричности  $\delta c = (0.5 - c)$  анизотропия АФГ быстро падает. Это приводит к резкому изменению морфологии выстроенных АФГ, типа фазового превращения “фасетирование – наклон”, иллюстрируемого кадрами 16d и 17a–17d. Эти морфологические изменения осуществляются посредством локальных изгибов фасетированных АФГ, что видно, в частности, на кадрах 17a и 17b. Поэтому такой “морфологический фазовый переход” в действительности размыт по некоторому интервалу температуры или концентрации. Однако кадры 17a–17d показывают, что эти “интервалы размытия ФП” могут быть достаточно узкими.

**6. Заключение.** В этом обзоре мы старались показать, что кинетика фазовых превращений в сплавах является не только практически важной, но также и весьма интересной и богатой явлениями в области физики твердых тел. Ввиду ограниченности объема обзора, мы могли обсудить только некоторые структурные аспекты кинетики  $L1_2$  и  $L1_0$  упорядочений. В то же время здесь имеется много других актуальных проблем, таких как структура и энергия антифазных и межфазных границ при различных температурах и концентрациях; нуклеация зародышей новых фаз в метастабильных состояниях; флуктуационные явления в кинетике превращений, и другие. Все эти проблемы сейчас интенсивно исследуются, и здесь можно ждать много новых интересных результатов.

Автор глубоко благодарен И. Р. Панкратову, внесшему большой вклад как в подготовку этого обзора, так и в описанные здесь работы; К. Д. Белашенко, В. Ю. Добрецову и Г. Д. Самолюку, участвовавшим в этих работах; а также Ж. Мартену за ценные обсуждения. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по грантам # 00-02-17692, # 00-15-96709, и # 03-02-17204a.

1. S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085 (1979).
2. V. Yu. Dobretsov, G. Martin, F. Soisson, and V. G. Vaks, *Europhys. Lett.* **31**, 417 (1995).
3. V. I. Goretsveig, P. Fratzl, and J. L. Lebowitz, *Phys. Rev.* **B55**, 2912 (1997).
4. C. Frontera, E. Vives, T. Castan, and A. Planes, *Phys. Rev.* **B55**, 212 (1997).
5. L.-Q. Chen, Y. Z. Wang, and A. G. Khachaturyan, *Phil. Mag. Lett.* **65**, 15 (1992).

6. Y. Wang, D. Banerjee, C.C. Su, and A.G. Khachaturyan, *Acta Mater.* **46**, 2983 (1998).
7. A.G. Khachaturyan, in: *Phase Transformations and Evolution in Materials*, Eds. P.E.A. Turchi and A. Gonis, TMS, Warrendale, 2000, p. 3.
8. В. Г. Вакс, Письма в ЖЭТФ **76**, 105 (2002).
9. В. Г. Вакс, Письма в ЖЭТФ **63**, 447 (1996).
10. K.D. Belashchenko and V.G. Vaks, *J. Phys.: Condensed Matter* **10**, 1965 (1998).
11. K.D. Belashchenko, V.Yu. Dobretsov, G.D. Samolyuk, and V.G. Vaks, in: *Phase Transformations and Evolution in Materials*, Eds. P.E.A. Turchi, and A. Gonis, TMS, Warrendale, 2000, p. 139.
12. K.D. Belashchenko, V.Yu. Dobretsov, I.R. Pankratov et al., *J. Phys.: Condensed Matter* **11**, 10593 (1999).
13. I.R. Pankratov and V.G. Vaks, *J. Phys.: Condensed Matter* **13**, 6031 (2001).
14. K.D. Belashchenko, I.R. Pankratov, G.D. Samolyuk, and V.G. Vaks, *J. Phys.: Condensed Matter* **14**, 565 (2002).
15. В. Г. Вакс, Письма в ЖЭТФ **73**, 274 (2001).
16. В. Г. Вакс, И. Р. Панкратов, ЖЭТФ **124**, N 1 (2003).
17. G. Martin, *Phys. Rev.* **B41**, 2279 (1990).
18. F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrac et al., *Acta Met.* **37**, 2329 (1989).
19. A. Loiseau, C. Ricolleau, L. Potez, and F. Ducastelle, in: *Solid-Solid Phase Transformations*, Eds. W. C. Johnson et al., TMS, Warrendale, 1994, p. 385.
20. L. Potez and A. Loiseau, *J. Interface Sci.* **2**, 91 (1994).
21. R. Kikuchi and J.W. Cahn, *Acta Met.* **27**, 1337 (1979).
22. Б. Х. Кир, В мире науки, 1986, вып. 12, с. 99.
23. В. И. Сюткина, Р. З. Абдулов, Н. Д. Земцова, Л. П. Ясырева, ФММ **58**, 745 (1984).
24. Y. LeBouar, Proc. of III International Alloy Conference, Lisbon, 2002, in press.