

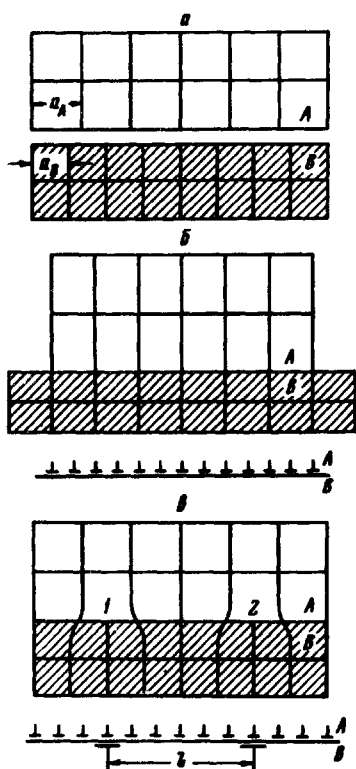
## О САМОДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

*А.Л.Ройтбурд*

Развитие фазовых превращений в твердых телах в значительной мере определяется характером контакта между исходной фазой и зарождающимися и растущими внутри нее кристаллами новой фазы. Если образование новой фазы происходит без нарушения сплошности и возникновения дислокаций, т. е. без нарушения совместности микроскопических деформаций, то граница раздела фаз представляет собой переходную область со структурой, промежуточной между кристаллическими структурами контактирующих фаз (когерентное состояние). В случае превращений, протекающих без изменения состава, перемещение границы когерентных фаз, по крайней мере в некоторых кристаллографических направлениях, связано с преодолением энергетических барьеров, малых по сравнению с энергией активации самодиффузии, что обуславливает высокую подвижность границы [1, 2]. В то же время такая межфазная граница является источником внутренних напряжений, вследствие чего когерентное состояние (если размеры кристаллов новой фазы превосходят некоторый предельный) оказывается метастабильным: энергия системы может быть уменьшена за счет нарушения контакта между фазами с полным или частичным снятием напряжений. Нарушение когерентности происходит в результате по-

явления на поверхности раздела фаз сетки дислокаций, упругие поля которых компенсируют собственное поле кристалла, а энергия ядер входит как составная часть в межфазное поверхностное натяжение [3]. Таким образом, возникает система эпитаксиальных дислокаций, образующих сингулярную границу раздела фаз, отсутствующую в когерентном состоянии.

Кинетика перемещения такой границы существенным образом зависит от типа составляющих ее эпитаксиальных дислокаций, что в свою очередь определяется кристаллогеометрическими параметрами фазового перехода, а также степенью и механизмом релаксации когерентного состояния. Если для перемещения межфазной границы достаточно консервативного движения эпитаксиальных дислокаций, подвижность границы не будет существенно отличаться от подвижности границы когерентных фаз. Если для перемещения границы необходимо неконсервативное движение эпитаксиальных дислокаций, то требующийся для этого подвод (или отвод) точечных дефектов может явиться процессом, лимитирующим движение межфазной границы. Развитие фазового превращения во втором случае оказывается связанным с концентрационными полями и самодиффузионными потоками точечных дефектов. В качестве примера на рис. 1 представлена граница между двумя кубическими фазами (А и В)



Граница между кубическими фазами:  $a$  — равновесные фазы,  $b$  — когерентное состояние,  $c$  — релаксированное состояние с эпитаксиальными дислокациями. Ниже представлена дислокационная схема поля напряжения

с разными параметрами решетки ( $a_A > a_B$ ). Перемещение межфазной границы в релаксированном состоянии (рис. 1,  $c$ ) невозможно без подвода к эпитаксиальным дислокациям (1 и 2) точечных дефектов, обеспечивающих сокращение или достройку "лишних" атомных плоскостей и переползание эпитаксиальных дислокаций. Для простоты будем в дальнейшем рассматривать системы,

содержащие только один тип дефектов, например, вакансии. Из условия минимума свободной энергии двухфазной системы с вакансиями непосредственно вытекает наличие некоторой равновесной концентрации вакансий

$$c^* = c_0 \exp(-\Delta\mu \sigma^2 \ell / kT), \quad (1)$$

где  $c_0$  — равновесная концентрация вакансий в отсутствии межфазной границы,  $\ell$  — расстояние между эпитаксиальными дислокациями,  $\sigma$  — межатомное расстояние,  $\Delta\mu$  — разность удельных свободных энергий фаз, которая для плоской границы в отсутствие напряжений (при  $\ell = \sigma_A \sigma_B / (\sigma_A - \sigma_B)$ ) зависит только от температур ( $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$ ), обращаясь в нуль в точке фазового равновесия. При концентрации  $c^* \neq c_0$  двухфазная система является устойчивой даже при отклонении от точки равновесия в однокомпонентной системе, а (1) можно рассматривать как уравнение линии равновесия фаз на  $T$ - $c$ -диаграмме раствора вакансий в кристалле. Для сферического кристалла новой фазы радиуса  $R$

$$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A + \frac{2\lambda}{R} + \frac{\hat{\sigma}}{\sigma_0} \tau, \quad (2)$$

где дополнительные члены — лапласово давление за счет межфазного поверхностного натяжения  $\lambda$ , и работа поля напряжений  $\hat{\sigma}$  на собственной деформации фазового перехода  $\tau_0(\ell)$ , — появляются в результате вариации по  $R$  поверхностной и упругой свободной энергии системы. Так как дислокации являются виртуальными источниками (стоками) вакансий, можно считать, что в окрестности эпитаксиальных дислокаций устанавливается равновесная концентрация, отвечающая кривизне и напряжению в данной точке межфазной поверхности произвольной формы (эта концентрация, очевидно, не является локальной характеристикой точки, так как напряжение  $\hat{\sigma}$  есть  $\delta$  функционал положения всей межфазной границы).

Если участки когерентной границы между эпитаксиальными дислокациями легко подвижны, то основным диссипативным процессом при перемещении границы является диффузия вакансий. Развитие фазового превращения лимитируется эволюцией системы эпитаксиальных дислокаций, что при определяемой из (1–2) концентрации вакансий на дислокациях может быть исчерпывающим образом рассмотрено в рамках теории неконсервативного движения дислокаций [4, 5]. При условии, что плотность эпитаксиальных дислокаций достаточно велика, так что время выравнивания концентрации на межфазной поверхности  $\ell^2/D$  ( $D$  — коэффициент диффузии вакансий) много меньше времени протекания превращения, дискретной структурой границы фаз, как сетки линейных источников или стоков, можно пренебречь, и кинетика процесса описывается совершенно аналогично тому, как это обычно делается при рассмотрении диффузионных фазовых превращений в двухкомпонентной системе [6].

Тот факт, что в данном случае второй компонент — вакансии, которые могут рождаться и исчезать на межфазной поверхности, не влияет на формальную сторону рассмотрения. Если в исходной фазе присутствует большое число кристаллов новой фазы, между ними возникает самодиффузионное взаимодействие, посредством обмена вакансиями через исходную фазу. В результате самосогласованного развития системы кристаллов в вакансионном поле, дос-

тигается режим коалесценции [7, 8], при котором кинетика фазового превращения контролируется релаксацией средней концентрации вакансий за счет диффузии к сторонним источникам или стокам (например, к внешней поверхности).

Изложенные представления позволяют с новой точки зрения объяснить существование двух качественно различных кинетических типов фазовых превращений в однокомпонентных твердых телах [1]: один и тот же фазовый переход в зависимости от внешних условий может протекать с большой (по порядку приближающейся к звуковой), слабо зависящей от температуры скоростью движения межфазной границы (мартенситные превращения) и со скоростью, экспоненциально зависящей от температуры с энергией активации, близкой к энергии активации самодиффузии. Самодиффузионная кинетика превращения во втором случае не исключает, согласно изложенному, кристаллографической и морфологической связи исходной и образующейся фаз.

Институт металловедения  
и физики металлов ЦНИИЧМ  
им. И.П.Гардина

Поступила в редакцию  
7 декабря 1970 г.

#### Литература

- [1] Г.Б.Курдюмов. ЖТФ, 27, 999, 1948; Проблемы металловедения и физики металлов, М., 3, 1962, стр. 9.
- [2] А.Л.Ройтбурд. Кристаллография, 7, 291, 1962.
- [3] А.Л.Ройтбурд. Проблемы металловедения и физики металлов, М., 8, 1964, стр. 235.
- [4] А.Л.Ройтбурд. Проблемы металловедения и физики металлов, М., 9, 1968, стр. 211; ФТТ 7, 1142, 1968.
- [5] А.М.Косевич, З.К.Саралидзе, Б.В.Слезов. ФТТ, 6, 3383, 1964.
- [6] Б.Я.Любов. Кинетическая теория фазовых превращений, М., 1969.
- [7] И.М. Лифшиц, Б.В.Слезов. ЖЭТФ, 35, 480, 1968.