1974 г. Май

Том 113, вып. 1

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

- -

548.5

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

А. Л. Ройтбурд

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	69
1. Геометрия искажения кристаллической решетки и внутренние напряжения	
в гетерофазной системе	73
2. Равновесие гетерофазной системы	78
3. Монодоменный кристалл новой фазы	80
4. Полидоменная пластина. Упругие домены	87
5. Упругое взаимодействие кристаллов и образование ансамблей пластинча-	
тых кристаллов	96
6. Заключение	101
Цитированная литература	103

введение

Фазовые превращения в твердых телах, как правило, протекают таким образом, что сначала в исходной фазе возникают отдельные области или кристаллы новой фазы, которые растут, взаимодействуют и образуют сложную гетерофазную систему. Форма, объем и кристаллографическая ориентировка отдельных кристаллов, их внутреннее строение и взаимное расположение, т. е. реальная структура гетерофазной системы, возникающая при фазовом превращении, в значительной мере определяют многие физические свойства кристаллических тел. Поэтому изучение реальной структуры представляет значительный интерес для физики твердого тела, металловедения, физико-химической механики. В этой области накоплен огромный фактический материал.

Несмотря на отдельные успехи в физической интерпретации полученных дапных, в целом картина до недавнего времени выглядела весьма пестрой и запутанной. В последние годы наметился определенный прогресс в понимании общих закономерностей, управляющих формированием реальной структуры. По-видимому, в настоящее время можно говорить о достаточно общей теории гетерофазных структур, не только удовлетворительно объясняющей основные особенности реальных объектов, но и позволяющей дать наблюдаемым явлениям количественную трактовку. В предлагаемой статье впервые последовательно изложена эта теория. Основное внимание уделяется принципиальным основам теории и вытекающим из теории новым физическим результатам. Поэтому в статье не содержится конкретных количественных расчетов и экспериментальный материал привлекается только в качестве иллюстраций; используемый математический аппарат предельно упрощеп, и предпочтение отдается качественным физическим.

Образующиеся при фазовых превращениях структурные состояния морфологически весьма разнообразны, однако имеются некоторые

C «Успехи физических наук», 1974.

достаточно общие структурные особенности, к числу которых относятся следующие:

1. Имеется определенное ориентационное соотношение между решетками исходной и конечной фаз.

2. Типичной структурной формой новой фазы является пластина с малым отношением толщины к другим линейным размерам.

3. Габитусные грани образующихся кристаллов новой фазы имеют определенную кристаллографическую ориентировку.

4. Превращение какого-либо участка старой фазы в новую приводит к макроскопическому изменению формы этого участка, что проявляется



в виде характерного рельефа на плоской поверхности образца. Параметры макроскопической деформации специфичны для каждого вида превращения.

5. Кристаллы новой фазы имеют закономерную внутреннюю структуру. В ряде случаев образования



Рис. 1. Макро- и микроструктура сплава Fe — 33% Ni после мартенситного превращения (×500 (a) и ×10 000 (б)).

новой фазы имеют не моно-, а поликристаллическое строение, например новая фаза может образовываться в виде полисинтетического двойника.

6. Имеется определенная тенденция к упорядоченному взаимному расположению кристаллов.

В качестве иллюстрации рассмотрим структуру, формирующуюся в сплаве Fe — 33% Ni в результате мартенситного превращения. На рис. 1, а представлена микроструктура, выявленная травлением. Светлые области — это исходная высокотемпературная ГЦК-фаза, темные — пластины стабильной ОЦК-фазы. Плоскость пластин ориентирована относительно кристаллографических осей матрицы (~ {3, 10, 15}). Видно, что пластины располагаются в определенном порядке, образуя характерные фермообразные группы. В просветах между «звеньями» крупномасштабных ферм располагаются фермы более высоких порядков.

Изучение рельефа, возникающего на плоской поверхности исходной фазы в месте выхода на нее пластины новой фазы, обнаруживает картину, представленную на рис. 2. Анализ рельефа позволяет определить параметры макродеформации, сопровождающей образование пластины. Обычно макродеформация представляет собой сочетание простого сдвига вдоль плоскости пластины и нормального к этой плоскости растяжения или сжатия. Это так называемая деформация с инвариантной плоскостью плоскости, параллельные габитусным граням кристалла, смещаются как целое относительно друг друга, не искажаясь и не поворачиваясь (рис. 3). Параметры макродеформации — сдвиг и растяжения — специфичны для каждого превращения (в рассматриваемом примере сдвиг $\gamma \approx 0.2$, растяжение $\delta \approx 0.05$).

Исследование внутренней структуры пластин ОЦК-фазы показывает, что они не являются монокристаллами, а представляют собой полисинте-

тические области, составленные из чередующихся плоскопараллельных слоев, находящихся в двойниковом отношении (электронномикроскопическая фотография на рис. 1, б). Соотношение толщин этих слоев, как и их ориентировка относительно решетки окружающей исходной фазы — определенные величины для каждого сплава. Ориентациопное соотношение между кристаллическими решетками ГЦК- и ОЦК-фаз, определяемое рентгенографически (при этом получается величина, осредненная по многим ОЦК-пластинам, образующимся в пределах одного кристалла ГЦК)—характеристика почти постоянная (в пределах 1°) для конкретного превращения.



Рис. 2. Рельеф на поверхности, вызванный выходом кристалла новой фазы.

Следует обратить внимание еще на одну характерную особенность рассмотренной структуры — присутствие в ней исходной фазы. Относительное количество новой фазы есть функция термодинамических условий



Рис. 3. Деформация с инвариантной плоскостью. а) Общий случай; б) одноосное растяжение; в) простой сдвиг.

превращения — температуры, давления и т. п. Чем больше отклонение от точки термодинамического равновесия фаз, тем больше относительное



Рис. 4. Зависимость степени превращений от величины отклонения от точки термодинамического равновесия фаз.

равновесия фаз, тем больше относительное количество новой фазы, причем новая фаза образуется лишь при отклонениях от точки фазового равновесия, больше некоторого минимального. В частности, при постоянпом давлении превращение начинается при температуре $T_{\rm M}$, отличной от температуры равновесия фаз T_0 . При дальнейшем отклонении от равновесия степень превращения растет, и, наконец, при некоторой температуре $T_{\rm K}$ исходная фаза исчезает (рис. 4). Изучение кинетики превращения показывает, что предельная степень изотермического превращения достигается весьма быстро, а далее остается неизменной при сколь угодно длительных выдержках. Это

указывает на то, что 'здесь мы имеем дело не с кинетическим эффектом, а с проявлением термодинамической особенности превращения: в интервале температур $T_{\rm M} - T_{\rm K}$ в системе устанавливается своеобразное двухфазное равновесие. Природу этого явления трудно понять с точки зрения обычных термодинамических представлений: в процессе мартенситного превращения состав фаз не меняется, и при фазовом превращении 1-го рода в такой квазиоднокомпонентной системе устойчивой может быть только одна фаза.

Продемонстрированные на рассмотренном примере особенности формирования структуры наиболее четко проявляются при мартенситных превращениях ^{1,2}, но в той или иной мере они свойственны всем фазовым превращениям в твердом состоянии. В ходе дальнейшего изложения мы покажем, что представленная структурная картина является типичной для превращений в кристаллах и может быть реконструирована в результате теоретического анализа равновесных состояний гетерофазной системы. Возможность применения термодинамического анализа к реальной структуре гетерофазных кристаллических тел не является очевидной и требует некоторого пояснения. Действительно, если тело в результате фазового превращения достигло стабильного равновесия, то в нем, в соответствии с правилом фаз Гиббса, существует ограниченное число фаз. В частности, однокомпонентный монокристалл должен превратиться в монокристалл, двухкомпонентный — в двухфазный бикристалл и т. п. С другой стороны, наблюдаемая реальная структура твердого тела нередко является неравновесной и целиком определяется кинетикой превращения. Так, поликристалл при кристаллизации формируется в результате столкновения кристаллов, растущих из независимых центров зарождения, и основной параметр структуры — средний размер кристаллов (зерен) определяется скоростью зарождения и роста. Между указанными двумя крайними случаями имеется ряд промежуточных, когда результирующая структура зависит как от кинетических, так и от термодинамических факторов. Например, часто принимают, что растущий кристалл новой фазы имеет равновесную форму, отвечающую минимуму свободной энергии при заданном его объеме. Это предположение отвечает действительности, если время релаксации формы существенно меньше времени, за которое изменяется объем кристалла (например, если форма изменяется вследствие поверхностной диффузии, а увеличение объема кристалла требует подвода атомов из объема исходной фазы). В предлагаемой работе рассматривается также другая ситуация, возникающая вследствие того, что образующийся кристалл новой фазы взаимодействует с окружающей исходной фазой и изменяет ее состояние. В результате развитие соседних кристаллов оказывается взаимосвязанным, и формирование структуры в некоторой области происходит самосогласованным образом. Размер этой области определяется столкновением и взаимодействием с другими «колониями», развивающимися из независимых центров и, следовательно, зависит от кинетических параметров превращения. В частности, это может быть отдельное зерно поликристалла. В то же время структура в пределах области самосогласованного развития превращения определяется стремлением системы к минимумам свободной энергии и отвечает метастабильному равновесию. Разумеется, реальная структура может отличаться от метастабильной в силу кинетических факторов, определяющих развитие превращения. Но и в тех случаях, когда равновесное состояние не достигается, можно ожидать (и это подтверждает анализ экспериментального материала), что тенденции, характерные для равновесных структур, будут проявляться при изучении реальных структур, кинетически фиксируемых на той или иной стадии приближения к равновесию.

Для нахождения равновесных структур необходимо вычислить термодинамический потенциал гетерофазной системы, который слагается из объемной «химической» энергии фаз, поверхностной энергии межфазных границ, энергии дальнодействующих полей и работы внешних сил. К числу

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

дальнодействующих полей относятся электрические или магнитные поля, если в системе образуются электрические или магнитные фазы, а также поля внутренних напряжений, которые возникают при любых превращениях и являются специфической особенностью гетерофазных систем в твердом состоянии. В дальнейшем рассматриваются такие превращения, в которых преобладающую роль среди других дальнодействующих полей играют поля внутренних напряжений, т. е. электрические или магнитные поля отсутствуют или их энергия пренебрежимо мала по сравнению с упругой энергией внутренних напряжений. Варьируя термодипамический потенциал по фазовому составу гетерофазной системы, объему и форме фаз, а также по их взаимному расположению, при определенных дополнительных условиях относительно исследуемой системы, можно найти равновесную структуру, отвечающую минимуму термодинамического потенциала. Дополнительное условие метастабильного равновесия, наряду с упомянутым кипематическим условием, ограничивающим размеры превращенной области. условие отсутствия пластической релаксации внутренних напряжений.

1. ГЕОМЕТРИЯ ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

Поля напряжений, возникающие при фазовых превращениях в твердом состоянии, определяются двумя факторами: собственной деформацией, сопровождающей фазовый переход, и характером контакта фаз в гетерофазной системе. Для каждого фазового превращения можно указать собственную деформацию, т. е. ту среднюю деформацию новой фазы относительно исходной, которую приобретает новая фаза в отсутствие внешних воздействий:

$$\hat{\mathbf{\epsilon}}^{0}(\eta_{1}, c_{1}; \eta_{2}, c_{2}) = \hat{\mathbf{\epsilon}}_{\mathrm{I}}^{0}(\eta_{2} - \eta_{1}, c_{2} - c_{1}) + \hat{\mathbf{\epsilon}}_{\mathrm{II}}^{0}(\eta_{1}, c_{1}).$$
(1.1)

Здесь $\eta_{1,2}$ и $c_{1,2}$ — параметры порядка $(\eta^1, \eta^2, \ldots, \eta^k)$ (атомного, магнитного или электрического) и концентрации (c^1, c^2, \ldots, c^m — по числу компонентов) в исходной фазе 1 и в образующейся фазе 2, $\hat{\mathbf{e}}_{1}^{o}$ — собственная деформация, связанная с изменением порядка или концентрации при фазовом переходе. В случае магнитных переходов это магнитострикция, при атомном упорядочении — это деформация ячейки, вызванная перераспределением атомов по подрешеткам сверхструктуры, при диффузионных превращениях — среднее изменение параметра решетки за счет отклонения концентрации диффундирующего компонента от исходной, и т. п. В первом приближении деформация ϵ_1^{o} пропорциональна изменению соответствующих параметров. Например, при превращениях, сопровождаемых только изменением состава фаз $\varepsilon_{\rm I}^{0} = {\bf \hat{w}} (c_2 - c_1)$, где ${\bf \hat{w}}$ – тензор концентрационного расширения (аналогичный коэффициенту температурного расширения). Наличие второго слагаемого в выражении (1.1) обусловлено тем, что фазовый переход не всегда определяется только изменением состава или степени порядка. Более того, имеется большой класс превращений - мартенситные превращения, при которых концентрации и порядок остаются неизменными, и единственным параметром перехода является деформация. При мартенситных переходах состояние фазы однозначно задается собственной деформацией, а в частных случаях превращение непосредственно сводится к некоторой микроскопически однородной деформации решетки ³.

Собственная деформация $\hat{\mathbf{e}}^0$ определяет линейное преобразование $(\hat{\mathbf{U}}^0)$, которое, будучи применено к узлам исходной решетки (\mathbf{r}_1), дает узлы

73

конечной решетки $(\mathbf{r}_2)^*$)

$$\mathbf{r}_2 = \hat{\mathbf{U}}^0 \mathbf{r}_1, \quad \hat{\mathbf{U}}^0 = \hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{e}}^0;$$
 (1.2)

1 — единичная матрица

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Например, деформация

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \eta & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix}, \quad \delta = \frac{c}{a_{0}} - 1, \quad \eta = \frac{a}{a_{0}} - 1, \quad (1.3)$$

описывает переход кубической решетки с параметром a_0 в тетрагональную с параметрами *а* и *с*; при $\delta = (a/a_0) - 1$, $\eta = (\sqrt{2}a/a_0) - 1$ эта деформация приводит к превращению гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) в объемноцентрированную куби-



Рис. 5. Тетрагональная деформация при переходе решетки ГЦК (γ) в ОЦК (α).

ческую (ОЦК) (рис. 5) 4.

С собственной деформацией непосредственно связаны наблюдаемые ориентационные соотношения фаз. Поясним эту связь на примере ГЦК — ОЦК-перехода. Деформация (1.2) приводит к преобразованию кристаллографических плоскостей и направлений исходной ГЦК-фазы в соответственные (т. е. связанные матрицей соответствия решеток (\hat{U}^0)) кристаллографические элементы конечной ОЦК-фазы. Различные экспериментально уста-

новленные ориентационные соотношения между ГЦК- и ОЦК-фазами в двухфазных системах свидетельствуют о близости ориентировок какихлибо соответственных элементов. В частности, при превращениях в сплавах на основе железа обычно наблюдается, что соответственные плотноупакованные плоскости (111)_{ГЦК} и (101)_{ОЦК} (см. рис. 5) почти параллельны; при этом [101]_{ГЦК} ||[111]_{ОЦК} (ориентационное соотношение Курдюмова — Закса) или [112]_{ГЦК} ||[101]_{ОЦК} (соотношение Нишиямы)^{1, 2}. Отметим, что наблюдаемые взаимные ориентировки фаз не сводятся к параллельности кубических осей, что отвечало бы неизменности положения главных осей деформации (1.3), т. е. наблюдаемое искажение решетки содержит, кроме чистой деформации (1.2), некоторый поворот. Этот поворот, как и внутренние напряжения, есть результат взаимодействия фаз.

Наличие собственной деформации при превращении не является достаточным условием возникновения внутренних напряжений. Необходимо также, чтобы новая фаза, претерпевшая деформацию при превращении, сохраняла контакт со старой. Каков характер этого контакта? Естественным обобщением понятия собственной деформации решетки, приводящей к однозначному соответствию узлов исходной и конечной структур в пределах превращенной области, является представление

^{*)} В случае мартенситных превращений матрица U⁰ связывает не только узлы рэшеток, но и положение самих атомов в исходной и конечной фазах.

о сохранении такого однозначного соответствия для всех точек гетерофазной системы, в том числе для точек, лежащих на поверхности контакта фаз. Это предположение соответствует условию сохранения связности решетки во всех точках, включая межфазную поверхность: любой замкнутый контур, проведенный через узлы исходной решетки, остается замкнутым после превращения. Это равносильно требованию, чтобы при превращении не происходило образования или движения дислокаций. Соответственно всякое нарушение микроскопической связности может рассматриваться как результат пластической деформации или разрушения. Указанное допущение отсутствия нарушения микроскопической связности кристаллической решетки равносильно широко используемому в металловедении понятию когерентности фаз, согласно которому на межфазной границе сохраняется такое же соседство каждого атома, как и в исходной фазе (т. е. такое расположение атомов, которое может быть получено непрерывным малым искажением исходной фазы). Если при превращении образуется несколько фаз, когерентных с исходной, они, очевидно, будут когерентны и между собой.

Когерентность фаз па границе означает, что каждый вектор, соединяющий две точки на межфазной поверхности до превращения, переходит в один и тот же вектор после превращения, пезависимо от того, принадлежащим какой из контактирующих фаз он рассматривается, т. е.

$$(\hat{1} + \hat{u}_1) \mathbf{r}_r = (\hat{1} + \hat{u}_2) \mathbf{r}_r, \quad \text{или} \quad (\hat{u}_2 - \hat{u}_1) \mathbf{r}_r = 0,$$
 (1.4)

где \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 — полные искажения (дисторсии) граничащих фаз относительно исходного однофазного состояния, \mathbf{r}_r — вектор на межфазной границе *). Если рассматривать плоский элемент границы с нормалью n, то для каждого вектора \mathbf{r}_r $\mathbf{r}_r \mathbf{n} = 0$, и требование сохранения контакта (1.4) выполняется при условии

$$\hat{\mathbf{u}}_2 - \hat{\mathbf{u}}_1 = \mathbf{s} \circ \mathbf{n} \tag{1.5}$$

при произвольном векторе s. Диадный тензор son описывает дисторсию с инвариантной плоскостью: все плоскости с нормалью n не искажаются, так как смещения в каждой из плоскостей одинаковы: $\mathbf{u} = (\mathbf{s} \circ \mathbf{n}) \mathbf{r} = \mathbf{s} (\mathbf{nr}) = \mathbf{s} x$, где x — расстояние рассматриваемой плоскости от начала координат (см. рис. 3). При выполнении условия (1.5) относительная деформация контактирующих фаз сводится к простому сдвигу и нормальному смещению пачки плоскостей, параллельных границе, причем эти плоскости в обеих фазах геометрически идентичны.

В дальнейшем мы будем считать все деформации малыми (изменения параметров решетки малы по сравнению с параметрами). В этом случае справедлив принцип суперпозиции дисторсий, каждая из которых в свою очередь слагается из деформации и поворота, и условие сохранения связности (1.5) сводится к определенным ограничениям на допустимый скачок деформаций и разориентировку фаз на межфазной границе:

$$\Delta \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \equiv \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 = (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 + \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^e) - (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 + \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^e) = \frac{1}{2} (\mathbf{s} \circ \mathbf{n} + \mathbf{n} \circ \mathbf{s}), \tag{1.6}$$

$$\Delta \hat{\boldsymbol{\omega}} \equiv \hat{\boldsymbol{\omega}}_2 - \hat{\boldsymbol{\omega}}_1 = (\hat{\boldsymbol{\omega}}_2^o + \hat{\boldsymbol{\omega}}_2^e) - (\hat{\boldsymbol{\omega}}_1^o + \hat{\boldsymbol{\omega}}_1^e) = \frac{1}{2} (\mathbf{s} \circ \mathbf{n} - \mathbf{n} \circ \mathbf{s}), \qquad (1.6')$$

^{*)} В статье используется краткая запись тензоров и тензорных операций: $\hat{\mathbf{a}}$ вектор, $\hat{\mathbf{a}}$ — тензор 2-го ранга, $\hat{\mathbf{a}}$ — тензор 4-го ранга, $\mathbf{a} \circ \mathbf{b} \leftrightarrow a_i b_k$; тензоры, стоящие рядом, свертываются по одному внутреннему индексу, \mathbf{a} если между ними стоит точка, то по двум (например, $\hat{\mathbf{ab}} \leftrightarrow a_{ik} b_{kj}$, $\hat{\mathbf{a}} \cdot \hat{\mathbf{b}} \leftrightarrow a_{ik} b_{ki}$); $\hat{\mathbf{a}} \times \hat{\mathbf{b}} \leftrightarrow \varepsilon_{ijk} a_{kl} b_j$ (ε_{ijk} единичный антисимметричный тензор).

где $\hat{\mathbf{e}}_{1,2}^{0}$, $\hat{\mathbf{\omega}}_{1,2}^{0}$ — симметричные и антисимметричные части собственных дисторсий фаз 1 и 2, $\hat{\mathbf{e}}_{1,2}^{e}$ — упругие деформации, которые приобретают фазы в результате сохранения сплошности (рис. 6). В случае, когда $\hat{\mathbf{e}}_{2}^{0}$ — $\hat{\mathbf{e}}_{1}^{0}$ = ($\mathbf{s} \circ \mathbf{n} + \mathbf{n} \circ \mathbf{s}$)/2, упругие деформации отсутствуют, т. е. фазы граничат по общей неискаженной плоскости. Наоборот, отклонение скачка собственных деформаций от деформаций с инвариантной плоскостью определяет степень взаимного упругого искажения фаз и служит источ-



Рис. 6. Скачок деформаций на границе когерентных фаз.

пиком внутренних папряжений в гетерофазной системе *).

Внутренние напряжения в гетерофазной кристаллической системе можно рассматривать в рамках классической теории упругости сплошной среды, если выполняются следующие допущения.

Во-первых, деформации и напряжения не меняются существенно на расстояниях порядка межатомных (| $abla ilde{f e}$ | $a \ll 1$). Тогда можно пренебречь дискретным атомно-молекулярным строением фаз и рассматривать кристалл как сплошную среду, свободная (упругая) энергия которой в каждой точке зависит от значения деформации в этой же точке. Это допущение не выполняется на межфазной границе, где деформации испытывают скачок. Поэтому результаты, полученные в пренебрежении градиентами деформаций в локальной плотности свободной энергии, справедливы для точек, достаточно удаленных от границы по сравнению с ее эффективной толщиной.

Во-вторых, применение классической теории упругости подразумевает существование линейной связи между упругой деформацией и напря-

жением (квадратичной зависимости плотности упругой энергии от деформаций). Необходимое условие этого — малость собственных деформаций и «гладкость» межфазных поверхностей (отсутствие угловых точек, ребер и т. п.). Несмотря на указанные ограничения, теория упругости является эффективным инструментом анализа реальной кристаллической структуры, что подтверждается успешным использованием ее в теории дефектов кристаллического строения.

Исследование напряженного состояния гетерофазной системы в рамках теории упругости предполагает вычисление поля смещения, деформации и напряжения по заданному распределению собственных деформаций или, если фазы однородны, по скачку собственных деформаций на межфазных границах. Решение этой задачи в явном виде получено лишь для некоторых частных случаев упругой анизотропии и простейшей геометрии гетерофазной системы (наиболее общее из полученных решений относится к эллипсоидальному включению одной фазы в неограниченной матрице другой при одинаковых упругих модулях фаз ⁷⁻¹⁰). Однако если

^{*)} Условие (1.6) эквивалентно требованию совместности полных деформаций на границах фаз $\mathbf{n} \times (\hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_1) \times \mathbf{n} = 0$, которое является частным случаем совместности полных деформаций во всех точках кристалла $\nabla \times \hat{\mathbf{e}} \times \nabla = 0^{-5,6}$. Соответственно источником внутренних напряжений в гетерофазной системе является поверхностная несовместность собственных деформаций $\hat{\eta} \equiv \mathbf{n} \times (\hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_1) \times \mathbf{n}$.

ограничиться рассмотрением фаз, модули которых не различаются, то проблема существенно упрощается, поскольку равновесные решения, как будет показано в следующей главе, отвечают одномерным распределениям собственных деформаций.

В одномерном случае, когда поле собственной деформации постоянно в плоскости, нормальной к направлению **n**, и $\hat{\epsilon}^0$ (**r**) = $\hat{\epsilon}^0$ (*x*), где *x* = **rn**, полная деформация в силу условия совместности (1.6) имеет вид

$$\hat{\mathbf{\varepsilon}}^{\mathbf{0}}(x) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{s}(x) \circ \mathbf{n} + \mathbf{n} \circ \mathbf{s}(x) \right] + \overline{\hat{\mathbf{\varepsilon}}^{\mathbf{0}}}, \tag{1.7}$$

где $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0$ — некоторая постояниая. Из уравиения равновесия $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = 0$ и равенства пулю полной силы, действующей на систему, $\int_{-L}^{L} \boldsymbol{\sigma} \, dx = 0$ (здесь $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ — напряжение: $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \hat{\mathbf{G}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^e = \hat{\mathbf{G}} \cdot (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(x) - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0(x)), \hat{\mathbf{G}}$ — модуль упру-

содесь о — напряженность системы), следует, что

$$\mathbf{s}(x) = (\mathbf{n}\hat{G}\mathbf{n})^{-1} (\mathbf{n}\hat{G}) \cdot (\hat{\boldsymbol{\epsilon}}^0(x) - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^0), \qquad (1.8)$$

$$\hat{\sigma}(x) = \hat{\mathbf{G}}^* \cdot (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0(x) - \overline{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^0), \quad \hat{\mathbf{G}}^* \equiv (\hat{\mathbf{G}}\mathbf{n}) (\mathbf{n}\hat{\mathbf{G}}\mathbf{n})^{-1} (\mathbf{n}\hat{\mathbf{G}}) - \hat{\mathbf{G}}, \quad (1.9)$$

$$\overline{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{0} = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0}(x) dx. \qquad (1.10)$$

Плотность упругой энергии в слое с координатой x равна *)

$$e(\hat{\mathbf{\epsilon}}^{0}(x),\mathbf{n}) = \frac{1}{2} (\overline{\hat{\mathbf{\epsilon}}}^{0} - \hat{\mathbf{\epsilon}}^{0}(x)) \cdot \hat{\mathbf{G}}^{*} \cdot (\overline{\hat{\mathbf{\epsilon}}}^{0} - \hat{\mathbf{\epsilon}}^{0}(x)).$$
(1.11)

Из выражений (1.7) — (1.10) непосредственно вытекает, что скачок напряжений на границе фаз с собственными деформациями $\hat{\epsilon}_1^0$ и $\hat{\epsilon}_2^0$ равен

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1} - \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{2} = \hat{\boldsymbol{G}}^{*} \cdot (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0}), \qquad (1.12)$$

а собственное поле межфазной границы в ее окрестности имеет вид

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 = -\hat{\boldsymbol{\sigma}}_2 = \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{G}}^* \cdot (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0). \tag{1.13}$$

Как будет показано ниже, приведенных соотношений, описывающих поле одномерных распределений собственных деформаций^{11, 12}, достаточно для эффективного решения вариационных задач об оптимальных гетерофазных структурах. Эти формулы могут быть обобщены на случай различных модулей упругости¹¹. Однако в этом случае одномерные распределения далеко не всегда являются приемлемым приближением для описания равновесных структур¹³. Поэтому мы ограничимся рассмотрением систем, состоящих из фаз, различием модулей которых можно пренебречь. По-видимому, это допущение выполняется для многих фазовых превращений, при которых не происходит изменения типа межатомных связей. Кроме того, это ограничение снимается, если гетерофазная система достигает состояния, в котором внутренние напряжения отсутствуют.

^{*)} Эффективный модуль упругости $\hat{G}(\mathbf{n}) (G^*_{ihlm} \equiv G_{ih\alpha\beta}n_\beta (n_\gamma G_{\gamma\alpha\delta\varkappa}n_\varkappa)^{-1} n_\varphi G_{\varphi\delta lm} - G_{ihlm}, \tilde{Q}^{-1}_{\alpha\delta}Q_{\delta\beta} = \delta_{\alpha\beta})$ обращается в нуль при свертывании с вектором **n** по любому индексу. Поэтому в $e = \hat{\mathbf{e}}^e \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}/2 = (\hat{\mathbf{e}} - \hat{\mathbf{e}}^0) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}/2 = (\mathbf{s} \cdot \mathbf{n} + \hat{\mathbf{e}}^0 - \hat{\mathbf{e}}^0) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$ (s · n) $\cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 0$.

2. РАВНОВЕСИЕ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ

Сформулируем уравнение равновесия гетерофазной системы относительно смещения межфазных границ. Для этого введем представление о конфигурационной силе, действующей на элемент межфазной поверхности¹¹.

Рассмотрим участок границы, разделяющей фазы 1 и 2, взаимное превращение которых сопровождается скачком собственных деформаций $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0})$ (рис. 7). Изменение термодинамического потенциала, связанное с локальным увеличением объе-



ма фазы 2 за счет фазы 1 в точке \mathbf{r}_{S} (с нормалью n), равно $\delta \Phi_{1 \rightarrow 2} = [f_{2}^{0} - f_{1}^{0} + e(\mathbf{r}_{S}) -$

$$-(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0}-\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0})\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1}(\mathbf{r}_{S})]\,\delta V, \ (2.1)$$

где f_1^0 и f_2^0 — удельные свободные энергии ненапряженных фаз 1 и 2, $e(\mathbf{r}_S) \delta V$ — энергия образования в фазе 1 кристалла Aфазы 2, объемом и формой равного вариации области 2 при смешении межфазной границы

Рис. 7. К определению конфигурационной силы.

в точке \mathbf{r}_{s} , $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{\circ} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{\circ}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{1} (\mathbf{r}_{s}) \delta V$ — работа поля напряжения в фазе 1 у поверхности раздела фаз при образовании кристалла A. Изменение термодинамического потенциала при обратном процессе — увеличение объема фазы 1 за счет фазы 2 в точке \mathbf{r}_{s} :

$$\delta \Phi_{2 \to 1} = [f_1^0 - f_2^0 + e'(\mathbf{r}_S) - (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2(\mathbf{r}_S)] \,\delta V, \qquad (2.1')$$

где $e'\delta V$ — упругая энергия кристалла B фазы 1 (собственная деформация ($\hat{\epsilon}_1^0 - \hat{\epsilon}_2^0$) в фазе 2), $\hat{\sigma}_2(\mathbf{r}_S)$ — напряжение у границы со стороны фазы 2.

Указапные изменения термодинамического потенциала можно рассматривать как работу действующей на границу силы

$$\mathbf{F} = \left[f_2^0 - f_1^0 + (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0) \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2}{2} \right] \mathbf{n}, \qquad (2.2)$$

причем $\delta \Phi_{1 \to 2} = -\delta \Phi_{2 \to 1} = Fn\delta n\delta S$ ($\delta n \, \delta S \equiv \delta V$, $\delta n -$ смещение границы по нормали, $\delta S -$ илощадь вариации). Для существования таким образом определенной силы F необходимо и достаточно, чтобы было $e = e' = (\hat{\mathbf{e}}_2^0 - \hat{\mathbf{e}}_1^0) (\hat{\mathbf{\sigma}}_2 - \hat{\mathbf{\sigma}}_1)/2$, что эквивалентно требованию, чтобы кристаллы A и B имели форму пластинки с малым отношением толщины δn к другим линейным размерам $\delta L \sim (\delta S)^{1/2}$. Действительно, воспользовавшись выражением для скачка напряжения на межфазной границе (1.12), нетрудно показать, что энергия e равна плотности упругой энергии внутри плоскопараллельной пластины (см. (1.11)), имеющей нормаль n и собственную деформацию ($\hat{\mathbf{e}}_2^0 - \hat{\mathbf{e}}_1^0$). Следовательно, как будет показано в гл. 3, e с точностью до малых членов, пропорциональных ($\delta n/\delta L$)², равно упругой энергии кристалла с размерами δn , δL , δL . Иными словами, если вариации конфигураций границы достаточно плавные, можно ввести понятие конфигурационной, т. е. зависящей от положения границы, силы (2.2).

Напряжение $\hat{\sigma} \equiv (\hat{\sigma_1} + \hat{\sigma}_2)/2$ — это то непрерывное на границе напряжение, которое будет в точке \mathbf{r}_s , если удалить примыкающий к этой

точке участок межфазной поверхности, т. е. если из поля напряжения у поверхности вычесть скачкообразное поле (1.13) плоской границы с нормалью n (r_s). Напряжение $\hat{\sigma}$ (r_s) целесообразно разделить на внешнее $\hat{\sigma}^{c}$ (r_s), вызванное действием приложенных к телу сил, а также всеми фиксированными источниками внутренних напряжений, и внутреннее $\hat{\sigma}^{s}$ (r_s), обусловленное скачком собственных деформаций на межфазных границах {S}. Конфигурационная сила тогда может рассматриваться как результирующая двух сил: направленной в сторону менее стабильной фазы термодинамической движущей силы $\Delta \mu^{0} = f_{1}^{0} - f_{2}^{0} - - (\hat{\epsilon}_{1}^{0} - \hat{\epsilon}_{2}^{0}) \cdot \hat{\sigma}^{c}$ (г) и реакции собственного поля межфазной поверхности, которое является функционалом конфигурации этой поверхности ⁸:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{\mathcal{S}}(\mathbf{r}) = \sum_{i} \int_{S_{i}} \hat{\mathbf{G}} \boldsymbol{\nabla} \hat{\mathbf{U}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n} \left(\mathbf{r}' \right) \hat{\mathbf{G}} \cdot \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_{i}^{0}(\mathbf{r}') \right) dS; \qquad (2.3)$$

здесь $\Delta \varepsilon_i^0$ (**r**') — скачок собственных деформаций в точке **r**' *i*-й границы фаз *), $\hat{\mathbf{U}}$ (**r** — **r**') — тензорная функция Грина, или функция источника упругого поля (см. ¹⁴, а также ¹⁵, стр. 43) — поле смещения в точке **r**, вызванное действием в точке **r**' единичной силы; $\mathbf{n}\hat{\mathbf{G}}\cdot\Delta\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_i^0\,dS$ — сила, действующая на элемент межфазной поверхности. Интегрирование вдоль одной границы и суммирование по различным границам есть результат принципа суперпозиции упругих смещений; умножение на модуль и пространственное дифференцирование ($\hat{\mathbf{G}}\nabla$) связаны с переходом от смещения к напряжению. В равновесии межфазная поверхность занимает положение, при котором во всех точках ее конфигурационная сила равна нулю, **т**. е.

$$\Delta \mu^{0}(\mathbf{r}_{S}) - (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^{S}(\mathbf{r}_{S}) = 0.$$
(2.4)

Условие (2.4) совместно с (2.3) представляет собой интегральное уравнение для определения конфигурации межфазной границы в заданном поле Δ_{ll}^{0} (**r**).

При выводе уравнения (2.4) пренебрегалось поверхностной энергией межфазной границы и действием сил поверхностного натяжения $\sim \Gamma/R$ (где Γ — поверхностная энергия, R — радиус кривизны межфазной поверхности). Это означает, что выведенные уравнения равновесия применимы к достаточно крупным структурным составляющим, таким, что силы упругого происхождения существенно больше сил поверхностного натяжения ($\hat{\sigma} \cdot \Delta \hat{\epsilon}^0 \gg \Gamma/R$). Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, мы будем называть такие структуры макроскопическими, в отличие от «микроскопических», для которых силы упругие и поверхностного натяжения имеют сопоставимые величины.

Равновесие гетерофазной системы в целом отвечает минимуму термодинамического потенциала или в отсутствие внешних полей минимуму свободной энергии

$$\mathscr{F} = \sum_{k} \int_{V_{k}} f_{k}(\mathbf{r}) dV = \sum_{k} \int_{V_{k}} \left[f_{k}^{0} + \frac{1}{2} \left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{k}^{0} \right) \cdot \hat{\mathbf{G}} \cdot \left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{k}^{0} \right) \right] dV, \quad (2.5)$$

где f_k (r) — плотность свободной энергии в точке r k-й фазы, f_k^0 — то же в отсутствие напряжений; второе слагаемое — упругая энергия в точке r, определяемая разностью полной и собственной деформаций в этой

^{*)} Под фазой в данном случае понимается односвязная область тела, в пределах которой внутренние параметры, характеризующие фазу, меняются непрерывным образом, а на границе испытывают скачок.

точке. При фазовых превращениях в кристаллах возможны два принципиально различных случая:

а) Мартенситные превращения: состояние фазы полностью определяется деформацией $\hat{\mathbf{e}}$. В этом случае при заданных внешних условиях $\hat{\mathbf{e}}_k^0$ и f_k^0 — заданные параметры фаз. Условие равновесия системы сводится к условию минимума F относительно вариации полных деформаций, т. е. к механическому равновесию, описываемому уравнениями упругости, следствием которых являются (2.3) — (2.4). Поэтому равновесие гетерофазной системы равнозначно равновесию межфазных границ и определяется уравнением (2.4). Как частный случай мартенситных превращений, можно рассматривать механическое двойникование — переориентацию кристаллической решетки под действием нагрузки. Для исходного кристалла и двойника $f_2^0 = f_1^0$, но удельный термодинамический потенциал отличается на величину работы $-\hat{\mathbf{\sigma}}^C \cdot \hat{\mathbf{\epsilon}}^0$, где $\hat{\mathbf{\epsilon}}^0$ — двойниковый сдвиг ^{16, 17}.

б) Немартенситные превращения: внутренними параметрами, определяющими состояние фазы, наряду с деформацией являются параметры порядка (η) и концентрации (c). В этом случае в (2.5) f_k^o и $\hat{\varepsilon}_k^o$ — варьируемые переменные, зависящие от η и c. К условию равновесия межфазных границ необходимо добавить условие минимума F относительно вариаций η и c. Например, для фазового перехода, связанного с изменением порядка, это дополнительное условие в каждой точке k-й фазы имеет вид

$$\frac{\partial f_{k}(\mathbf{r})}{\partial \eta} = \frac{\partial f_{k}^{0}}{\partial \eta} - \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \frac{\partial \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{k}^{0}}{\partial \eta} = 0, \qquad (2.6)$$

где, очевидно, $\partial \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{k}^{0}/\partial \eta = \partial \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1k}^{0}/\partial \eta$ (см. (1.1)), $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}^{C} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}^{S} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}^{\eta}$ — напряжение, которое создается в рассматриваемой точке действием внешних источников, межфазных границ и неоднородным распределением параметра порядка:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{\boldsymbol{\eta}} = \sum_{k} \int_{V_{k}} \hat{\hat{\mathbf{G}}} \nabla \hat{\mathbf{U}} \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}' \right) \hat{\mathbf{G}} \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_{k}^{\boldsymbol{\theta}} \left(\boldsymbol{\eta} \left(\mathbf{r}' \right) \right) dV$$
(2.7)

((2.7) является аналогом (2.4) для распределенных в объеме источников внутренних напряжений ¹⁵, стр. 160). Если внутренними параметрами являются концентрации, условию (2.6) соответствует постоянство химических потенциалов компонентов. Взаимосвязанные уравнения (2.4) и (2.6) определяют равновесие гетерофазной системы. В общем случае при фазовом превращении происходит как изменение порядка и концентрации, так и не связанная с этими изменениями перестройка кристаллической решетки, характеризующаяся собственной деформацией \hat{e}_{Π}^{0} . При этом релаксация атомного порядка или перераспределение концентраций, осуществляющаяся путем диффузионных перемещений атомов, может идти существенно медленнее, чем смещение межфазных границ, разделяющих фазы с различными \hat{e}_{Π}^{9} . Поэтому возможно образование метастабильных мартенситных фаз при фазовых переходах, которые в равновесных условиях протекают с изменением концентраций или степени порядка (например, бездиффузионные превращения в многокомпонентных системах¹).

3. МОНОДОМЕННЫЙ КРИСТАЛЛ НОВОЙ ФАЗЫ

Простейшая гетерофазная система — изолированный кристалл новой фазы, находящийся внутри исходной фазы. Каковы форма и ориентировка равновесного кристалла новой фазы с постоянной собственной деформацией $\hat{\epsilon}^0$ в неограниченной упругой матрице? Уравнение равновесия (2.4) 4

межфазной поверхности в данном случае имеет вид

$$\Delta \mu^{0} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0} \hat{\boldsymbol{\sigma}}^{\varsigma} (\mathbf{r}_{S}) = 0,$$

$$\boldsymbol{\sigma}^{S} (\mathbf{r}_{S}) = \oint \hat{\mathbf{G}} \cdot \nabla \hat{\mathbf{U}} (\mathbf{r}_{S} - \mathbf{r}_{S}^{\varsigma}) (\mathbf{n} \hat{\mathbf{G}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0}) dS (\mathbf{r}_{S}^{\varsigma}); \qquad (3.1)$$

перечеркнутый интеграл означает, что напряжение регуляризовано за счет исключения окрестности рассматриваемой точки межфазной поверхности. Из соображений размерности ясно, что при постоянной движущей силе, т. е. в однородном поле **о**^с, для макроскопического кристалла

не существует равновесного состояния: из входящих в уравнение упругого равновесия физических величин (G, ε^0 , Δu^0) нельзя образовать параметра, имеющего размерность длины *). В неоднородном внешнем поле форма и размер равновесного кристалла определ'яются этой привнесенной извне неоднородностью. Например, форма и размер двойника при механическом двойниковании определяются характером распределения напряжений, возникающих под действием внешней нагрузки ¹⁸. При фазовых превращениях обычно пеодпородность системы сводится к локальным препятствиям, огра-



Рис. 8. Монодоменная пластина.

ничивающим возможные максимальные размеры кристалла новой фазы. Например, в поликристалле такого рода препятствием является граница зерна, и максимальный размер кристалла новой фазы — это диаметр зерна исходной фазы. При наличии локальных неоднородностей, не имеющих дальнодействующих полей, в двухсвязной гетерофазной системе «кристалл — матрица» достигается характерное равновесное состояние, отвечающее кристаллу в форме определенным образом ориентированной тонкой пластины (рис. 8)¹¹. Действительно, решением уравнеравновесия (3.1) при постоянной движущей силе должна быть ния конфигурация, обеспечивающая постоянство внутренних напряжений $\hat{\sigma}^{S}$ на межфазной границе. Это требование выполняется, если кристалл новой фазы имест форму неограниченной плоскопараллельной пластины: в каждой точке неограниченной межфазной плоскости ее самодействие равно нулю, и $\hat{\sigma}^{s}$ — постоянное напряжение от второй грани пластины. Согласно (1.13) для пластины с нормалью п $\hat{\sigma}^{S} = -\hat{G}^{*}$ (n) $\cdot \hat{\epsilon}^{0/2}$, и условие равновесия (3.1) принимает вид

$$\Delta \mu^{\mathbf{0}} - e \left(\mathbf{n} \right) = 0, \tag{3.2}$$

где в соответствии с (1.11) e (n) — плотность упругой энергии внутри пластины. Упругое поле пластины-прослойки подобно электростатическому полю плоского конденсатора: вне пластины поля плоских граней взаимпо уничтожаются, внутри — складываются и дают однородное поле $\hat{\mathbf{e}}_1^e = (1/2)$ (s \circ n + n \circ s) — $\hat{\mathbf{e}}^0$ (1.8). Аккомодация фаз происходит полностью за счет упругого искажения фазы-прослойки, в которой параллельные

^{*)} Для микроскопического кристалла такой параметр существует: при размере кристалла $R \sim \Gamma / \Delta \mu^0$ конфигурационная сила уравновешена силами поверхностного натяжения. Это равновесие является неустойчивым и отвечает перевальному состоянию, которое проходит двухфазная система в процессе зарождения новой фазы.

⁶ УФН, т. 113, вып. 1

граням плоскости становятся идентичны граничной плоскости фазыматрицы. Чтобы равновесие (3.2) было устойчиво, необходимо, чтобы фазы граничили по плоскости \mathbf{n}_0 , отвечающей минимуму e (n) (в противном случае изменение **n** может привести к уменьшению e (n) и нарушению равенства (3.2)). При этом сопряжение фаз происходит по кристаллографически сходственным плоскостям и связано с минимальным искажением новой фазы. Искажение отсутствует, если при превращении какая-либо плоскость остается неизменной и, следовательно, собственная деформация есть деформация с инвариантной плоскостью. Таковой является любая плоская деформация, одно из главных значений которой больше, а другое меньше нуля:

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{0}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}' & 0 & 0\\ 0 & -\boldsymbol{\varepsilon}'' & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{s}_{0} \circ \mathbf{n}_{0} + \mathbf{n}_{0} \circ \mathbf{s}_{0} \right), \tag{3.3}$$

где $\mathbf{n}_{0}^{1,2} = \sqrt{\varepsilon'/s} \mathbf{i} \pm \sqrt{\varepsilon'/s} \mathbf{j}$, $\mathbf{s}_{0}^{1,2} = s_{0}\mathbf{n}_{0}^{2,1}$, $s_{0} = \varepsilon' + \varepsilon''$, \mathbf{i} , \mathbf{j} — ортык координатных осей; два значения \mathbf{n}_{0} отвечают двум сопряженным инвариантным плоскостям. При образовании пластины новой фазы вдольинвариантной плоскости $\mathbf{n}_{0} \hat{\mathbf{e}}_{1}^{e} = 0$ и $e(\mathbf{n}_{0}) = 0$. Собственная деформация имеет вид (3.3) в случае двойникования и превращений ГЦК — ГП (гексагональную плотноупакованную структуру). Инвариантной плоскостью в первом случае является плоскость двойникования, во втором базисная плоскость ГП-фазы или {111} ГЦК-фазы. Равенство

$$\Delta \mu^{0} - e_{0} = 0 \qquad (e_{0} \equiv e(\mathbf{n}_{0})) \tag{3.4}$$

для неограниченной пластины-прослойки отвечает безразличному равновесию. При $\Delta \mu^0 > e_0$ пластина новой фазы стремится расшириться. Однако если она оканчивается внутри матричного кристалла, то у края ее имеется неоднородное упругое поле, энергия которого с увеличением толщины пластины (H) растет и стабилизирует пластину. Энергия краевого поля в первом приближении пропорциональна периметру пластины, при этом коэффициент пропорциональности имеет смысл линейной энергии края пластины. Поскольку неоднородное поле пластины сосредоточено главным образом в окрестности радиуса $\sim H$ у края пластины, линейная энергия края равна $e_L H^2$, где

$$e_L \approx \frac{1}{2} \frac{\partial e(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} m_i m_j \sim \mathbf{G} \, (\varepsilon^0)^2$$

(m—нормаль к периметру пластины в ее плоскости; см. рис. 8)¹⁹. В случае, когда $\hat{\epsilon}^0$ — деформация с инвариантной плоскостью (3.3), краевое поле эквивалентно полю эффективной дислокации, огибающей пластину по периметру и имеющей вектор Бюргерса $\mathbf{B} = \mathbf{s}_0 H$, а $e_L \sim Gs_0^2$. Указанное приближение в теории дислокаций отвечает так называемому приближению линейного натяжения, обычно используемому при анализе дислокационных конфигураций ²⁰. При более точном рассмотрении учитывается нелокальный характер линейной энергии, что проявляется, в частности, в том, что $e_L \sim \ln (H/L)$, где L — протяженность пластины. Точный расчет краевой энергии пластины требует знания конфигурации ее края. Для равновесного кристалла эта конфигурация является решением уравнения (3.1), зависящим от вида неоднородных полей, уравновешивающих край кристалла. Подобная проблема решалась (в приближении тонкого кристалла) при определении конфигурация острия двойника ²¹ или устья

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

t

трещины (см. ²², а также ¹⁵, стр. 179) *). Однако если не рассматривать форму краев отдельных кристаллов, которая определяется конкретным видом препятствий и в реальной структуре в значительной мере носит случайный характер, то можно ограничиться приведенной выше качестственной оценкой краевой энергии. Пренебрежение при этом зависимостью линейной энергии от кристаллографического направления ребра пластины также не представляется существенным: контур реальных кристаллов, по-видимому, в большей степени определяется упругим и контактным взаимодействием с препятствиями (в том числе с другими кристаллами), чем анизотропией линейной энергии собственного краевого поля.

Итак, когда неоднородность исходного поля сводится к наличию короткодействующих препятствий, ограничивающих максимальный размер кристалла новой фазы. его равновесной формой может быть плоскопараллельная пластина **). Условие (3.2) будет выполняться тем на большей части поверхности кристалла, чем меньше толщина кристалла и соответственно эффективный радиус краевого поля: при $H/L \ll 1$ пластина является асимптотически точным решением уравнения равновесия (3.1). При $H/L \ll 1$ изменение термодинамического потенциала, сопровождающее образование равновесного кристалла, равно

$$\Phi = (-\Delta\mu^{0} + e_{0}) \alpha_{V}L^{2}H + e_{L}\alpha_{L}LH^{2} + 2\Gamma (\mathbf{n}_{0}) \alpha_{S}L^{2} + \Gamma'\alpha_{L}HL, \quad (3.5)$$

где $\alpha_S L^2$ — площадь, $\alpha_V L$ — периметр, $\alpha_V L^2 H$ — объем пластины, α_S , α_L , α_V — численные коэффициенты порядка единицы, зависящие от конфигурации пластины, Γ и Γ' — удельные поверхностные энергии плоских граней и ребра пластины. Для макроскопических кристаллов ($H \gg \Gamma'/e_L$) поверхностной энергией ребра можно пренебречь по сравнению с упругой

ровать как некоторые дислокации фазового превращения ²⁴. Если $\hat{\epsilon}^0 = \frac{1}{2}$ (son + no s),

то механическая часть конфигурационной силы $\hat{\varepsilon}^0 \cdot \hat{\sigma} = \hat{s\sigma}n$, действующей на ступень, совпадает с нормальной к n п к ступени компонентой силы, действующей на дислокацию с вектором Бюргерса s, согласно обычному определению Пича — Кёлера ²⁰, ²⁵, и ступени дислокации являются единственным источником напряжения на межфазной поверхности. При пренебрежении «разноэтажностью» ступеней (3.1) переходит в уравнение равновесия тонкого кристалла, и проблема равновесия двойников (s \perp n) ²¹ и трещин (s || n) ²² сводится к задаче о равновесии плоского скопления дислокаций (см. ²⁰ и ¹⁵, стр. 174). В пекоторых случаях ступени удается идентифицировать с реальными дефектами кристаллической решетки. Например, при двойниковании в ГЦКкристаллах или превращении ГЦК — ГП дислокации двойникования или превращеиия — это частичные дислокации Шокли. В общем случае, однако, теоретическое обоснование ступенчатого строения межфазной поверхности требует микроскопического анализа границы.

**) Ќ аналогичному заключению о пластинчатой равновесной форме области новой фазы приводит исследование вопроса об оптимальной форме и ориентировке кристалла при постоянном его объеме. Соответствующая задача была решена для двумерного случая ²⁶, а затем для трехмерного случая ²⁷. Решением вариационной задачи о минимуме упругой энергии двусвязной области при указашном дополнительном условии и является бесконечно тонкая пластина, ориентированная вдоль плоскости наилучшего сопряжения фаз; соответствующая упругая энергия $e(\mathbf{n}_0)V$, где V — объем новой фазы ²⁷. Учет поверхностной энергии позволяет определить размеры пластины, один из которых является микроскопическим, $H \sim \Gamma/F$, другой — определяется общим объемом пластины $L \sim V/H^2$.

^{*)} Приближение тонкого кристалла эффективно, если рассматривается межфазная поверхность, почти параллельная некоторой плоскости (с нормалью n). Предполагается, что эта поверхность составлена из плоских, нормальных n, террас, разделенных вертикальными ступенями. Протяженность каждой террасы много больше высоты ступени. Далее, по аналогии со слоистым ростом кристалла из неконденсированной фазы ²³, считается, что тангенциальное перемещение ступеней вдоль поверхности происходит много легче, чем нормальное перемещение террас. Тогда условие равновесия межфазной поверхности сводится к условию равновесия ступеней. Обычно принимается, что все ступени имеют моноатомную высоту. В этом случае их можно интерпрети-

энергией краевого поля, представленной вторым слагаемым. В достаточном удалении от краев поле внутри пластины однородно и совпадает с полем неограниченной прослойки n_0 : полная деформация (1.8) $\hat{\epsilon}_1 = (\mathbf{s} \circ \mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_0 \circ \mathbf{s})/2$, $\mathbf{s} = (\mathbf{n}_0 \hat{\mathbf{G}} \mathbf{n}_0)^{-1} (\mathbf{n}_0 \mathbf{G} \cdot \hat{\epsilon}^0)$. Новая фаза испытывает, как целое, поворот $\hat{\boldsymbol{\omega}} = (\mathbf{s} \circ \mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_0 \circ \mathbf{s})/2$. Разделенные образовавшейся пластиной области исходной фазы претерпевают жесткое смещение относительно друг друга на величину sH. Выход пластины на свободную поверхность приводит к образованию характерного рельефа (см. рис. 2), с точностью до эффектов, обусловленных силами изображения, повторяющего деформацию с инвариантной плоскостью $\hat{\epsilon}_1$.

Если предельный размер кристалла $L = L_0$ задан в качестве структурного параметра исходной фазы, то, минимизируя Φ по H, получаем

$$H_0 = \frac{\Delta \mu^0 - e_0}{e_L} \frac{\alpha_V}{2\alpha_L} L_0, \qquad (3.6)$$

т. е. толщина равновесного кристалла зависит от отклонения от точки фазового равновесия. В некоторых случаях такое обратимое изменение размеров кристаллов новой фазы при изменениях температуры или внешнего напряжения наблюдалось экспериментально: упругое двойникование ^{16, 18}, термоупругое равновесие мартенситных кристаллов ^{1, 28}. Соотношение (3.6) выражает равновесие точек в центре плоской грани пластины под действием напряжения от другой грани и краевого поля ($\sigma \sim e_L H/\epsilon^o L$), стабилизирующего плоскую форму кристалла.

При фиксированном L_0 образование кристалла новой фазы термодинамически выгодно, если $\Phi(L_0, H_0) < 0$, т. е. при

$$\Delta \mu^{\mathbf{0}} > e_{\mathbf{0}} + \sqrt{\frac{8\alpha_{S}\alpha_{L}}{\alpha_{V}^{2}}} e_{L}\Gamma \frac{1}{L_{0}}. \qquad (3.7)$$

Соотношение (3.7) определяет границу стабильности исходной фазы в реальных кристаллических системах: для начала превращения требуется тем большее отклонение $\Delta \mu^0$ от точки равновесия неискаженных фаз. чем меньше размер зерна или расстояние между непреодолимыми для новых кристаллов дефектами в исходной фазе. Указанная зависимость от величины зерна, например, наблюдалась для температуры начала мартенситного превращения в поликристаллах.

С другой стороны, поскольку препятствиями для роста кристаллов могут служить ранее образовавшиеся кристаллы, в двухфазной системе L_0 определяется относительным количеством новой фазы ($L_0 = f(V_2/V_1)$) и уменьшается по мере развития превращения. Соотношение (3.7) может тогда служить для нахождения предельной степени превращения $V_2/V_1 = f^{-1}(L_0(\Delta\mu^0))$ при постоянной движущей силе $\Delta\mu^0$, например, в изотермических условиях. С увеличением отклонения от истинного равновесия фаз $\Delta\mu^0$ количество новой фазы растет вследствие увеличения равновесной толщины имеющихся и образования новых кристаллов, и в системе устанавливается упругое двухфазное равновесие. При превращении в многокомпонентных системах упругое равновесие налагается на обычное термодинамическое равновесие фаз, искажая его; в однокомпонентных системах это проявляется в размытии температуры перехода на область температур.

Следует подчеркнуть, что соотношение (3.7) применимо к исследованию упругого равновесия, обусловленного стабилизацией размеров каждого кристалла новой фазы его собственным полем напряжений. Поэтому оно справедливо лишь для малых количеств новой фазы, когда упругим взаимодействием кристаллов можно пренебречь *). Роль упругого взаимодействия кристаллов рассматривается в гл. 5.

При $L_0 \to \infty$ неравенство (3.7) переходит в соотношение (3.4), определяющее величину термодинамического гистерезиса при фазовом превращении. Выражение (3.4) можно интерпретировать как равенство термодинамических потенциалов исходной пеискаженной фазы ($\mu_0 = f_0^0$) и образующейся однородно напряженной фазы $\mu_1 = f_1 - \hat{\epsilon}^0 \cdot \hat{\sigma}^C = f_1^0 + e_0 - \hat{\epsilon}^0 \cdot \hat{\sigma}^C **$). Превращение в твердом теле при сохранении микроскопической сплошности кристалла возможно, если неискаженная исходная фаза



Рлс. 9. $T = \hat{\sigma}^{C}$ -диаграмма равновесия фаз.

ч) Область, запрещенная для сосуществования двух фаз; б) области различной относительной устойчивости фаз $(I - \mu_0 < \mu_1 < \mu_3; II - \mu_1 < \mu_0 < \mu_3; III - \mu_1^* < \mu_3 < \mu_0; IV - \mu_3 < \mu_1 < (\mu_0; V - \mu_3 < \mu_0 < \mu_1; VI - \mu_0 < \mu_3 < \mu_1).$

стаповится менее устойчивой, чем упруго деформированная новая фаза, возникающая в условиях минимальных эпергетических затрат на создание полей впутренних напряжений. Соотпошение

$$f_0^0(T_{0\to 1}) = f_1^0 - \hat{\mathbf{\epsilon}}^0 \cdot \hat{\mathbf{\sigma}}^C + e_0(\hat{\mathbf{\epsilon}}_0)$$
(3.8)

можно рассматривать как определение предельной температуры превращения фазы 0 в фазу 1 ($T_{0\to 1}$), при которой фаза 0 находится в равновесии с прослойкой фазы 1. Температура обратного превращения ($T_{1\to 0}$) неограниченной фазы 1 в фазу 0 определяется соотношением

$$\hat{\sigma}_{0}^{0}(T_{1 \to 0}) - (-\hat{\varepsilon}^{0}) \cdot \hat{\sigma}^{C} + e(-\hat{\varepsilon}^{0}) = f_{1}^{0}(T_{1 \to 0})$$

$$(3.9)$$

(в пренебрежении разницей упругих моделей фаз упругая энергия e_0 при прямом и обратном превращениях одинакова). Отметим, что внешние и внутренние напряжения принципиально по-разному влияют на фазовое равновесце. Так как работа внешних сил линейна по собственной деформации, внешние напряжения смещают положение равновесия ***), в то время как внутренние напряжения, энергия которых квадратична по собственной деформации, приводят к расщеплению точки равновесия фаз на две, между которыми лежит область, где двухфазное состояние менее термодинамически выгодно, чем однофазное (рис. 9, a). Это расшепление

*) Если исходная фаза характеризуется некоторым распределением бездефектных областей по размеру L_0 N (L_0), то на начальных стадиях превращения

$$\frac{V_2}{V_1} \approx \alpha_V H_0 L_0^2 - \int_{\infty}^{L_0(\Delta\mu^0)} N(L_0) dL_0 / L_0^3 \int_{\infty}^0 N(L_0) dL_0$$

) В термодипамических потенциалах $\mu = f - \hat{\epsilon} \cdot \hat{\sigma}$ опущены слагаемые — $\hat{\epsilon}^C \cdot \hat{\sigma}^C/2$, которые для фаз с одинаковыми модулями равны во всех фазах. *) В соответствии с обобщенным уравнением Клапейрона — Клаузиуса $\delta f^0 =$

***) В соответствии с обобщенным уравнением Клапейрона — Клаузиуса $\delta f^0 = q \delta T/T^0 = -\hat{\mathbf{e}}^0 \cdot \delta \hat{\mathbf{\sigma}}^C$.

точки равновесия фаз на две (точку прямого и точку обратного превращения) определяет гистерезис превращения в системе когерентных фаз. В однокомпонентной системе, например, где $f_1^0 - f_0^0 \approx q \Delta T/T^0 (q$ — теплота превращения, T^0 — температура равновесия неискаженных фаз), этот гистерезис, очевидно, равен $\Delta T = T_{1 \rightarrow 0} - T_{0 \rightarrow 1} \approx 2e_0/q$. Если в системе существует несколько виртуальных фаз, то при задан-

Если в системе существует несколько виртуальных фаз, то при заданных внешних условиях (температуре, внешнем напряжении) из исходной будет предпочтительно образовываться та фаза, для которой термодинамический потенциал

$$\mu_i = f_i^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_i^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C + e_0 \left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_i^0 \right) \quad (3.40)$$

меньше. Вследствие этого в твердом теле могут возникать различные промежуточные фазы, которые, не будучи стабильны в изолированном состоянии (т. е. для которых потенциал $\mu_i^0 = f_i^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_i^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C$ не минимален), лучще



Рис. 10. Возможные варианты перехода куб - тетрагон.

сопрягаются с исходной фазой и, следовательно, характеризуются меньшей, чем стабильная фаза, упругой энергией e_0 ($\hat{\mathbf{\epsilon}}_i^{0}$). Образование промежуточных фаз часто наблюдается на ранних стадиях распада твердых растворов.

В тех случаях, когда превращение происходит с понижением кристаллической симметрии, образуются физически тождественные фазы, но с различными собственными деформациями, связанные между собой соотношениями двойникования. В частности, превращение кубической фазы в тетрагональную возможно тремя способами, различающимися выбором оси тетрагональности их исходных кубических осей. Соответствующие собственные деформации отличаются разориентировкой на 90° главных осей (рис. 10):

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \eta & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix}, \quad \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0} = \begin{pmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix}, \quad \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{3}^{0} = \begin{pmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & \eta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}.$$
(3.11)

Чем выше симметрия исходной фазы и ниже конечной, тем больше число эквивалентных вариантов превращения (например, при превращении кубической фазы в ромбическую их вдвое больше, чем при превращении в тетрагональную). При наличии внешнего поля структурно эквивалентные варианты превращения становятся физически различимы. Результатом такого снятия вырождения является расщепление точки фазового равновесия на несколько точек, соответствующих переходу с различной собственной деформацией и, следовательно, с различным термодинамическим потенциалом образующихся фаз:

$$\mu_i^0 = f_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_i^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C. \tag{3.12}$$

В качестве примера на рис. 9, б представлена T — $\hat{\sigma}^{C}$ -диаграмма равновесия кубической и тетрагональной фаз под действием одноосного напряжения о вдоль [001]. Линия равновесия кубической фазы (0-фазы) с тетрагональными фазами 1 (AA': $dT/d\sigma = T^0\eta/q$) и 3 (BB': $dT/d\sigma = T^0\delta/q$) разбивают плоскость Т — о на шесть областей различной относительной устойчивости фаз 0, 1 и 3 (фаза 2 энергетически эквивалентна фазе 1) (см. (3.11) и рис. 10). Переход куб — тетрагон становится термодинамически выгоден ниже линии А Т⁰В. Если η и δ имеют разные знаки (как на рис. 10), то под действием одноосного напряжения температура равновесия повышается, независимо от знака **с**. В областях *II* и V кубическая фаза имеет промежуточную устойчивость между двумя вариантами тетрагональной фазы. Поэтому, если в качестве исходной взята фаза 3, то при нагреве из области III в область II становится возможен ее переход в фазу 0. Но, с другой стороны, в области II выгоден переход $0 \rightarrow 1$. Поскольку фаза 1 сохраняет устойчивость в области III, в результате температурного цикла $III \rightarrow III \rightarrow III$ происходит переход $3 \rightarrow 0 \rightarrow 1$, т. е. исходное состояние не восстанавливается, а образуется устойчивая под напряжением двойниковая ориентировка исходной фазы: механическое двойникование тетрагональной фазы в областях II и V происходит через образование промежуточной кубической фазы. Разумеется, указанные эффекты могут наблюдаться, если они не подавлены упругим взаимодействием фаз (см. рис. 9, а).

Для немартенситных превращений при минимизации термодинамического потенциала $\Delta \mu^0$ и $\hat{\epsilon}^0$ сами являются варьируемыми параметрами, и решение вариационной проблемы (2.6) — (2.7) наряду с характеристиками структуры должно дать равновесные значения параметров фаз в метастабильном состоянии, в принципе отличные от параметров стабильных фаз. Но для пластинчатых кристаллов при $H/L \ll 1$ эти параметры, как и упругая деформация новой фазы, в упругом равновесии оказываются однородными по фазе и достаточно постоянными, так что искаженная фаза может быть принята за промежуточную, имеющую особые кристаллические структуры, состав или степень порядка. Это обстоятельство, по-видимому, необходимо иметь в виду при анализе экспериментальных данных о процессах предвыделений, образования зон, начальных стадиях упорядочения и т. п.

4. ПОЛИДОМЕННАЯ ПЛАСТИНА. УПРУГИЕ ДОМЕНЫ

В том случае, когда превращение исходной фазы может приводить к различным результирующим собственным деформациям (в частности, если возникают две или более новых фаз), энергетически выгодным может оказаться образование полисинтетических областей, представляющих собой конгломерат доменов с различной собственной деформацией $\hat{\mathbf{\epsilon}}_{i}^{9,30}$. Если размеры доменов малы по сравнению с размерами полисинтетической области, то можно говорить о средней, или макроскопической, собственной деформации $\overline{\hat{\epsilon}^0} = \sum_i \alpha_i \hat{\epsilon}^0_i$, где α_i — объемная доля доменов *i*-го сорта $(\sum_i \alpha_i = 1)$. При однородной макродеформации $\overline{\hat{\epsilon}^0}$, т. е. при постоянном вдоль области доменном составе, как и при образовании монодоменного кристалла, оптимальная форма полисинтетической области внутри исходной фазы — тонкая пластина. Но в случае образования полидоменной пластины появляется дополнительная, по сравнению с монодоменным случаем, возможность понижения энергии упругого взаимодействия образующейся фазы с исходной за счет изменения доменного состава. В частности, варьированием доменного состава (α_i) и ориентировки пластины (**n**) может быть сведена к минимуму энергия несовместности макродеформации на ее плоских гранях

$$e\left(\overline{\hat{\varepsilon}^{0}}(\alpha_{i}),\mathbf{n}\right) = \frac{1}{2}\overline{\hat{\varepsilon}^{0}}(\alpha_{i})\cdot\hat{\hat{G}}^{*}(\mathbf{n})\cdot\overline{\hat{\varepsilon}^{0}}(\alpha_{i}).$$
(4.1)

Если существует решение уравнения совместности

$$\mathbf{n} \times \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\mathbf{0}} \left(\boldsymbol{\alpha}_{i} \right) \times \mathbf{n} = 0, \tag{4.2}$$

то при удовлетворяющих этому уравнению α_{i0} и \mathbf{n}_0 плоские грани не создают макроскопического упругого поля (т. е. поля́ от границ различных доменов с матрицей взаимно уничтожаются), и (4.1) обращается в нуль.

В то же время разбиение новой фазы на домены связано с дополнительными энергетическими затратами па возникновение внутренних напряжений вследствие контакта доменов с различной собственной деформацией, на создание междоменных границ и на микроискажения в местах выходов доменов на межфазные границы. Первые два слагаемых образуют собственную энергию полисинтетической «фазы», последнее — вносит вклад в энергию взаимодействия этой фазы с исходной матрицей. Оценим эти дополнительные энергетические члены в случае образования полидоменной пластины из двух сортов доменов ($\hat{\epsilon}_1^0, \hat{\epsilon}_2^0, \alpha_1 = 1 - \alpha, \alpha_2 \equiv \alpha$). В однородном поле уравнению равновесия (2.4) удовлетворяет систе-

В однородном поле уравнению равновесия (2.4) удовлетворяет система плоскопараллельных доменов, плотность упругой энергии которой согласно (1.11) равна

$$e_{m} = \sum_{i=1}^{2} \alpha_{i} \frac{1}{2} (\widetilde{\hat{\epsilon}^{0}} - \hat{\epsilon}_{i}^{0}) \cdot \hat{\tilde{G}}^{*}(\mathbf{m}) \cdot (\overline{\hat{\epsilon}^{0}} - \overline{\hat{\epsilon}_{i}^{0}}) = \alpha (1 - \alpha) e (\hat{\epsilon}_{1}^{0} - \hat{\epsilon}_{2}^{0}, \mathbf{m}). \quad (4.3)$$

Энергия междоменного взаимодействия (4.3) аддитивна с энергией макрополя (4.1), поскольку энергия взаимодействия поля, порожденного отклонением собственной деформации от средней, с однородным полем $(-(\sum_{i} \alpha_{i} (\hat{\mathbf{e}}^{0} - \hat{\mathbf{e}}_{i}^{0}) \cdot \hat{\mathbf{\sigma}})$ равна нулю, по определению $\overline{\mathbf{e}^{0}}$. Помимо упругой энергии междоменного взаимодействия в собственную энергию полидоменной «фазы» входит поверхностная энергия доменных границ, которая для пакета доменов равна 2γ (m)/D, где γ (m) — удельная поверхностная энергия доменной границы с нормалью m, D — средний период доменной структуры. Предполагается, что поверхностная энергия доменных границ меньше упругой. В противном случае, если $D < 2\gamma/e_m$, плоскопараллельные домены невыгодны, и предпочтительнее будет образование полидоменной структуры в виде сфероидальных доменов одной из образующихся фаз в матрице второй фазы. Такая структура наблюдалась при образовании тонких слоев поверхностного мартенсита.

Выход доменов на межфазную поверхпость пластины приводит к возникновению отсутствующих на границе монодоменного кристалла микроискажений, обусловленных отклонением истинной собственной деформации от средней. Поле плоской границы полисинтетической фазы создается чередующимися участками границ исходной фазы с фазами 1 и 2. Интер-'ференция полей от этих участков дает среднее макрополе $\tilde{\mathbf{\sigma}} = \hat{G}^*$ (n) $\cdot \tilde{\mathbf{e}}^0/2$, на расстояниях от границы бо́льших, чем D' (где D' — период доменной структуры на границе), и осциллирующее поле микроискажений в приграничном слое. Микроискажения, как и поле от доменных стенок, некогерентны с макрополем пластины и вносят аддитивный вклад в общую энергию системы. Энергия микроискажений минимальна при постоянном периоде осцилляций и вносит дополнительный вклад в межфазную поверхностную энергию границы пластины с исходной фазой, который можно оценить с помощью (1.11) и (1.13):

$$\Delta\Gamma \sim \frac{1}{D'} \sum_{i=1}^{2} e\left(\tilde{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{0} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{i}^{0}, \mathbf{n}\right) (\alpha_{i}D')^{2} \approx \xi \alpha^{2} (1-\alpha)^{2} e\left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0} - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0}, \mathbf{n}\right) D \equiv e_{S}D, \quad (4.4)$$

где ξ∽ sin (n, m) ln α — множитель порядка 1.

Таким образом, равновесная структура полидоменной области — иластина, состоящая из правильного чередования плоскопараллельных доменов (рис. 11). Изменение термодинамического потенциала при ее образовании равно

$$\Phi = [-(1-\alpha)\Delta\mu_1^0 - \alpha\Delta\mu_2^0 + \alpha(1-\alpha)e(\hat{\epsilon}_1^0 - \hat{\epsilon}_2^0, \mathbf{m}) + 2\gamma/D + e(\overline{\hat{\epsilon}_1^0}, \mathbf{n})]\alpha_V H L^2 + (\Gamma + \Delta\Gamma)\alpha_S L^2 + e_L(\overline{\hat{\epsilon}_1^0}) H^2 \alpha_L L.$$
(4.5)

Минимизируя Φ по n, H, α , D и m при заданном максимальном размере $L = L_0$, можно определить равновесный

доменный состав а, структуру, габитус и энергию полидоменной пластины.

Вариация по D приводит сразу к соотношению

$$D_0 = \sqrt{\frac{2\gamma H}{e_S}} , \qquad (4.6)$$

т. е. толщина доменов определяется конкуренцией поверхностной энергии междоменных границ и энергии микроискажений. Оба этих энергетических слагаемых составляют в сумме эффектив-

ное приращение поверхностной энергии



Рис. 11. Структура плоскопараллельных доменов.

габитусных граней пластины

$$\Delta\Gamma_0 = \sqrt{8e_s\gamma H}.\tag{4.7}$$

Термодинамический потенциал Ф тогда может быть представлен в виде

$$\Phi = (\mu_{12} - \mu_0) \alpha_V H L^2 + (\Gamma + \Delta \Gamma_0) \alpha_S L^2 + e_L \alpha_L H^2 L, \qquad (4.8)$$

$$rge \ \mu_{12} = (1 - \alpha) \left(f_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(1 - \alpha \right) e \left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \boldsymbol{m} \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(1 - \alpha \right) e \left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \boldsymbol{m} \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}^C} \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}^0} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}^C} \right) + \alpha \left(f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}^C \right$$

+ e (ɛ⁰, n) -- удельный термодинамический потенциал составленной из доменов фаз 1 и 2 полисинтетической фазы (1; 2), образующей прослойку с пормалью n внутри исходной фазы. Для кристалла достаточно большого объема можно считать, что состав и ориентировка межфазных границ определяется первым слагаемым в (4.8), в то время как второй и третий члены определяют линейные размеры структуры — равновесную толщину H_0 и, следовательно, по (4.6) D_0 (см. дополнение при корректуре 1 на стр. 103). Нетрудно убедиться, что условие минимума объемной энергии полисинтетической фазы относительно изменения доменного состава (∂µ₁₂/∂α - 0) эквивалентно равенству нулю конфигурационной силы на междоменных границах:

$$\mu_1 = f_1^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = f_2^0 - \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2^0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \mu_2, \qquad (4.9)$$

где $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2)/2 = \overline{\hat{\sigma}} + \hat{\sigma}_m + \hat{\sigma}^c$ — напряжение на междоменной границе, обусловленное взаимодействием с исходной фазой $(\overline{\hat{\sigma}})$, действием междоменных границ (за исключением рассматриваемой) ($\hat{\mathbf{\sigma}}_m$) и внешним напряжением $(\hat{\sigma}^{C})$; $\hat{\sigma}_{1}$ и $\hat{\sigma}_{2}$ — напряжение в фазах 1 и 2. Устойчивому равновесию фаз 1 и 2 на междоменной границе отвечает такая ее ориентировка m₀, которая обеспечивает минимум µ₁₂, т. е.

$$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial \mathbf{m}} = \frac{\partial e\left(\hat{\mathbf{\epsilon}}_{1}^{0} - \hat{\mathbf{\epsilon}}_{2}^{0}, \mathbf{m}\right)}{\partial \mathbf{m}} = 0 \quad \mathbf{m} \mathbf{p} \mathbf{n} \quad \mathbf{m} = \mathbf{m}_{0}. \tag{4.10}$$

Равенство нулю конфигурационной силы на плоской грани полидоменной иластины или равенство термодинамических потенциалов исходной и полисинтетической фаз

$$\mu_{12} = \mu_0 \tag{4.11}$$

отвечает равновесию этих фаз, которое устойчиво при no, таком, что

$$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial \mathbf{n}} = \frac{\partial e\left(\hat{\mathbf{\epsilon}}^{\mathbf{0}}, \mathbf{n}\right)}{\partial \mathbf{n}} = 0.$$
(4.12)

Система уравнений (4.9) — (4.12) определяет точку равновесия между фазами 1 и 2 и между исходной фазой и полисинтетической фазой (1;2). Рассмотрение равновесия каждой из однородных фаз 1 и 2 с исходной лишено смысла, так как эффективная ширина межфазной границы полидоменной области с исходной фазой соизмерима с толщиной доменов D. Полидоменную композицию на плоской границе с исходной фазой можно рассматривать как одну полисинтетическую фазу, поскольку она является устойчивой, по крайней мере местастабильно, относительно сепаратного развития и образования «гребенки» более стабильного компонента. (Это легко показать с помощью оценки, подобной (4.4).) Мерой абсолютной устойчивости служит разность энергий полидоменной фазы и конечного продукта сепарации — пакета параллельных пластин стабильной фазы, рассматриваемого в следующей главе. Локальное равновесие на поверхности полидоменной пластины достигается за счет подстройки микроскопической (в масштабах $\sim D$) конфигурации этой поверхности, в среднем параллельной плоскости п_о. Термодинамическими переменными, описывающими систему трех фаз (0, 1 и 2), являются T, $\hat{\sigma}^c$, α , m, n. Решение системы четырех уравнений (4.9) — (4.12) дает α_0 , \mathbf{m}_0 , \mathbf{n}_0 и температуру T_{0-(1:2)}, при которой становится термодинамически возможно превращение исходной фазы в полидоменную, как функцию внешнего напряжения. При смещении вдоль линии $T_{0 \to (1;2)}$ ($\hat{\sigma}^{C}$) изменяется доменный состав равновесной полисинтетической фазы и ориентировка пластины п; ориентировка доменных границ, согласно (4.10), не меняется. Моновариантное равновесие трех фаз при двух внешних параметрах возможно из-за наличия дополнительного (по сравнению с системой невзаимодействующих фаз) внутреннего параметра а — отношения объемов фаз, образующих полисинтетическую фазу.

Кроме рассмотренной простейшей полидоменной структуры, образованной доменами двух типов, возможно существование полисинтетических кристаллов, составленных из доменов трех и более видов. Введение дополнительного типа доменов приводит к увеличению числа термодинамических параметров полисинтетической фазы на единицу — добавляется относительная доля новых доменов. Вариантность равновесия полидоменной структуры не изменится, если число уравнений типа (4.9) и (4.11), выражающих равенство нулю конфигурационных сил на межфазных границах, также увеличится на единицу, т. е. если каждый новый домен приводит к появлению только одной новой междоменной границы (тип границы определяется ее ориентировкой и граничными фазами). Для этого необходимо, чтобы домен фазы 3 представлял собой плоскопараллельную прослойку внутри домена фазы 1 или 2. Поскольку новая граница 3-1 (или 3-2) не обязательно должна быть параллельна границе 1-2 (ориентировка m_{13} определяется условием ∂e ($\hat{\mathbf{e}}_3^\circ - \hat{\mathbf{e}}_1^\circ, \mathbf{m}$)/ $\partial \mathbf{m} = 0$),

90

в общем случае (при $D \operatorname{ctg}(\mathbf{m}_{12}, \mathbf{m}_{13}) \ll H$) новая граница пересекает старую и введение в структуру третьего типа доменов должно сопровождаться переходом к доменной структуре второго порядка, в которой роль доменов играют рассмотренные выше полисинтетические пластины из доменов двух типов. Полисинтетическая фаза из трех типов доменов должна иметь одну из двух представленных на рис. 12 структур. В первом случае (рис. 12, *a*) по сравнению с двухдоменной структурой возникает дополнительная степень свободы — объемная доля доменов 3 и дополни-

тельная граница между фазой 3 и полисинтетической фазой (1; 2), во втором (рис. 12, б) — две дополнительные степени свободы: объемная доля доменов 3 в «фазе» (1; 3) и доля доменов (1:3) во всей полидоменной структуре ((1; 3) (1; 2)). Соответственно появляются два новых типа границ между доменами 1 и 3 и между полисинтетическими доменами (1; 2) и 1; 3). Ориентировки дополнительных границ определяются уравнениями типа (4.10), (4.12), число которых совпадает с числом искомых характеристик m₁₃, m_{12, 13}, и т. д. Полисинтетическая фаза, образованная из четырех фаз. должна иметь либо рассмотренную структуру второго поряд-



Рис. 12. Доменные структуры второго порядка.

ка тича ((1; 2) (3; 4)), либо структуру третьего порядка типа $\{((1; 1) (1; 3))(1; 3)\}$ 4) } и т. д. С увеличением числа фаз происходит усложнение доменной иерархии, но это не исключает принципиальной возможности любому числу стабильных или виртуальных фаз находиться в равновесии, причем полисинтетическая фаза, образованная доменами 2n-1 однородных фаз. имеет структуру *n*-го порядка, а из 2n фаз — либо *n*-го, либо (n + 1)-го порядка. Физический стимул к усложнению структуры — в уменьшении упругой энергии макрополей и микроискажений на межфазных границах. Поскольку размеры структуры ограничены, доменизация неизбежно приводит к увеличению числа доменных границ в единице объема; это определяет оптимальный порядок доменной иерархии. В частности, для полидоменных структур, образованных из двух фаз, должно быть невыгодно образование структур высшего порядка, а для многофазных композиций — образование структур болсе высокого порядка, чем это требует сформулированное выше «правило фаз». Реализоваться будет та полидоменная структура, которая имеет минимальную энергию. Таким образом, превращение кристалла в полисинтетическую фазу может оказаться термодинамически выгоднее, чем монодоменное образование стабильных (в изолированном виде) фаз. Это имеет принципиальное значение не только для исследования фазовых превращений, но и для интерпретации реальных диаграмм фазовых равновесий в твердом теле.

В качестве доменов могут выступать различные фазы, как стабильные, так и метастабильные. В однокомпонентных системах или при бездиффузионных превращениях в многокомпонентных системах, в частности, могут возникать домены виртуальных фаз, если потенциал системы, содержащей эти фазы, ниже, чем потенциал системы, содержащей моноили полидоменные образования стабильной фазы³¹. При этом не обязательно, чтобы все возникающие фазы были более стабильны, чем исходная (в (4.5) $\Delta \mu_2^0$ может быть меньше нуля, если $\Delta \mu_1^0 > 0$). Как пример формирования структуры с участием виртуальной фазы можно указать на обра-

зование



превращениях в сплавах меди ³². При бездиффузионном превращении высокотемпературной ОЦК-фазы образуется не стабильная (согласно диаграмме равновесия) ГП-фаза, а слоистая двойная структура, состоящая из чередования слоев ГП- и ГЦК-фаз. В данном случае виртуальная ГЦК-фаза стабильна в другой области диаграммы равновесия, но, очевидно, в гетерофазных структурах могут присутствовать фазы, вообще не реализующиеся в изолированном состоянии.

образующейся при «массивных»

«дуплекс-структуры»,

В тех случаях, когда при превращении образуется одна фаза, домены с различной собственной деформацией возникают из-за точечной или трансляционной симметрии кристаллических фаз 29. Например, в случае превращения кубической фазы в тетрагональную (3.11) при

Рис. 13. Полидоменные пластины, составленные из доменов тетрагональной деформации. а) Доменная структура первого порядка, образован-ная доменами 1 и 2, и 1 и 3, б) доменная структура второго порядка, образованная доменами 1, 2 и 3.

образовании новой фазы из доменов двух типов, например $\hat{\epsilon}_1^0$ и $\hat{\epsilon}_2^0$, скачок деформации между соседними доменами есть деформация с инвариантной плоскостью (3. 3):

$$\hat{\mathbf{\epsilon}}_{1}^{0} - \hat{\mathbf{\epsilon}}_{2}^{0} = \begin{pmatrix} \delta - \eta & 0 & 0 \\ 0 & \eta - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (\mathbf{s} \circ \mathbf{m} + \mathbf{m} \circ \mathbf{s}),$$

$$\mathbf{m}_{1,2} = \sqrt{1/2} \mathbf{i} \pm \sqrt{1/2} \mathbf{j}, \quad \mathbf{s}_{1,2} = s \mathbf{m}_{2,1}, \quad s = 2 (\delta - \eta).$$
(4.13)

Если домены граничат по плоскости **m**, т. е. $(\overline{110})_{ky0}$ или $(1\overline{10})_{ky6}$, то напряжений при их контакте не возникает. Плоскости междоменных границ в данном случае являются когерентными плоскостями двойникования, скачок деформаций $\hat{\mathbf{\epsilon}}_1^0 - \hat{\mathbf{\epsilon}}_2^0$ равен двойниковому сдвигу, и полидоменная фаза представляет собой полисинтетический двойник (рис. 13).

При условии, что главные значения тетрагональной деформации (3.11) имеют разный знак и абсолютная величина значения вдоль оси тетрагональности больше, т. е. η (η + δ) < 0, средняя собственная деформация при определенном доменном составе α_0 удовлетворяет уравнению (4.2), т. е. является деформацией с инвариантной плоскостью, например

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{12}^{0} = (1 - \alpha_{0}) \,\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0} + \alpha_{0} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{2}^{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \eta + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \eta \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{s} \circ \mathbf{n} + \mathbf{n} \circ \mathbf{s} \right) \, \text{при } \alpha_{0} = \frac{\delta}{\delta - \eta} \,, (4.14)$$

где $\mathbf{n}_{1,2} = \sqrt{(\eta + \delta)/(-\delta)} \mathbf{j} + \sqrt{\eta/(-\delta)} \mathbf{k}, \mathbf{s}_{1,2} = s\mathbf{n}_{2,1}, s = -\delta$. В попар-

ном сочетании домены $\hat{\mathbf{e}}_{i}^{0}$ (3.11) (индекс *i* показывает направление оси тетрагональности) дают шесть вариантов деформации с инвариантной плоскостью, каждая из которых отвечает двум полисинтетическим кристаллам с нормалью \mathbf{n}_{1} и \mathbf{n}_{2} . На схеме, представленной на рис. 14, указаны макродеформации полисинтетических кристаллов $\hat{\mathbf{e}}_{0}^{ik}$ ($i \neq k, i, k = 1, 2, 3$), где пидексы *i* и *k* показывают, из каких доменов составлен кристалл, причем первым стоит индекс домена, относительная доля которого больие. (Отметим. что первый индекс совпадает с местом деформации \mathbf{e}'' , второй — с нулем.)

Образование полидоменной пластины с нормалью n (4.14) не приводит к возникновению макрополя внутри пластины, за исключением крае-

вого поля, эквивалентного полю огибающей дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{s}H$. При $\Delta \mu_1^0 = \Delta \mu_2^0 =$ $= \Delta \mu^0$. т. е. при $\hat{\sigma}^C = 0$ или $\hat{\epsilon}_1^0 \cdot \hat{\sigma}^C = \hat{\epsilon}_2^0 \cdot \hat{\sigma}^C$, такая пластина является равновесной и ее образование сопровождается изменением термодинамического потенциала, равным

 $\Phi = -\Delta \mu^0 \alpha_V L^2 H + (\Gamma + \Delta \Gamma_0) \alpha_S L^2 + e_L(\mathbf{s}) H^2 \alpha_L L.$ (4.15)

Линейные размеры H_0 и D_0 определяются соотношениями (3.6), (4.6).

Подобный тип доменизации, приводящий в отсутствие внешних полей к образованию неискаженной повой фазы в виде полисиптетического двой-



Рис. 14. Возможные виды полисинтетических кристаллов при превращении куб — тетрагон.

В малых кругах записаны микродеформации доменов, в больших — макродеформации кристаллов. Длина стрелок обратно пропорциональна доле домена данного вида.

ника, весьма характерен для многих мартенситных ^{33, 34} и немартенситных ^{35, 36} превращений: упорядочения ³⁷, в том числе антиферромагпитного ³⁸. образования фаз внедрения ³⁹, переходов Яна — Теллера ⁴⁰ и т. п. Отсутствие однородных макроскопических упругих полей в образующейся фазе позволяет свести проблему определения равновесного доменного состава, ориентировки междоменных границ и габитусных грапей полидоменной пластины к чисто геометрической задаче нахождения инвариантных плоскостей. Решение этой геометрической задачи не зависит от упругих свойств фаз и может быть получено, даже если не прибегать к предположению о малости собственных деформаций. Таким образом, можно найти равновесную структуру, если тетрагональная деформация (3.11) описывает превращение ГЦК — ОЦК (1.3). С этих позиций детально исследованы кристаллографические аспекты мартенситных превращений на основе железа ^{3,41}).

Число возможных полидоменных структур существенно расширяется из-за того, что собственные деформации в доменах могут отличаться и на трансляционный сдвиг, т. е. могут возникать домены, для которых

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0} = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0}_{i} + \hat{\mathbf{g}}, \qquad (4.16)$$

где $\hat{\mathbf{e}}_i^q$ (i = 1, 2, 3) — минимальные собственные деформации (3.11), $\hat{\mathbf{g}} = g\mathbf{m}\mathbf{p}$ — трансляционный сдвиг $(g, \mathbf{p}, \mathbf{m})$ — величина, направление и плоскость сдвига). В некоторых случаях получены подтверждения наличия таких трансляционных доменов ⁴². Если домены отличаются только сдвигом, то они вырождаются в плоскости скольжения, и образующаяся фаза имеет монокристаллическую структуру *).

Стремление понизить термодинамический потенциал (4.15) за счет уменьшения энергии краевого поля ($e_L \sim Gs^2$) может привести к образованию из доменов (3.11) структуры второго порядка. Например, сочетание полисинтетической «фазы» (1; 2) с полисинтетической «фазой (1; 3), имеющей среднюю деформацию

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{13}^{0} = (1-\alpha)\,\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{1}^{0} + \alpha\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_{3}^{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \eta & 0 \\ 0 & 0 & \eta + \delta \end{pmatrix}, \quad \alpha = \frac{\delta}{\delta - \eta}, \quad (4.17)$$

дает кристаллы с доменной структурой второго порядка, в которой собственная макродеформация равна

$$\hat{\mathbf{\epsilon}}_{12,13}^{0} = (1-\alpha)\,\hat{\mathbf{\epsilon}}_{13}^{0} + \alpha\hat{\mathbf{\epsilon}}_{12}^{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta + \delta \end{pmatrix} = \\ = \frac{1}{2}\,(\mathbf{s} \circ \mathbf{n} + \mathbf{n} \circ \mathbf{s}) \, \text{при } \alpha = -\frac{\eta}{\delta}\,, \quad (4.18)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{k}$, $\mathbf{s} = s\mathbf{k}$, $s = 2\eta + \delta$.

Домены 2-го порядка граничат по биссекторным плоскостям между осями **j** и **k** (рис. 13, 6). Пример такой структуры, возникающей при упорядочении, представлен на рис. 15, а. Величина вектора макросмещения **s**, направленного по нормали к пластине, равна объемному эффекту превращения $\Delta v/v$ и соответственно энергия краевого поля меньше, чем для двухдоменных пластин, и равна нулю, если превращение не сопровождается объемным изменением ******). Образование полидоменной пластины, собственная деформация которой — одноосное растяжение или сжатие вдоль нормали к пластине (равное объемному эффекту превращения), отвечает предельно возможному уменьшению краевого поля за счет доменизации. Поэтому для превращений со значительным объемным эффектом

^{*)} Этот вырожденный случай трансляционных доменов эквивалентен однородной иластической деформации, приводящей к нарушению когерентности на межфазной границе и релаксации напряжений. Исследование условий, при которых сочетание однородного скольжения или двойникования с собственной деформацией превращения дает макродеформацие с инвариантной плоскостью, — предмет феноменологической теории мартенситных превращений ³³, ⁴¹. Отметим, что, несмотря на универсальность скольжения как механизма релаксации напряжений, оно может оказаться менее энергетически выгодно, чем доменизация, из-за большей энергии микроискажений. Например, сопоставляя $\Delta\Gamma_0 \sim (G(\hat{\varepsilon}_1^0 - \hat{\varepsilon}_2^0)^2 \alpha^2 \gamma H)^{1/2}$ для двойниковых доменов (т. е. когда $e(\hat{\varepsilon}_1^0 - \hat{\varepsilon}_2^0, \mathbf{m}) = 0)$ с минимальной энергией микроискажений при скольжении $\Delta\Gamma_0 \sim Gbg$ и учитывая, что макродеформация в обоих случаях равна и отвечает минимуму энергии (1), т. е. $\hat{\varepsilon}^0 = \hat{\varepsilon}_1^0 + \alpha (\hat{\varepsilon}_2^0 - \hat{\varepsilon}_1^0) = \hat{\varepsilon}_1^0 + \hat{g}$, получаем критерий для перехода от доменов-двойников к скольжению: $H > \sim Gb^2/\gamma$. Это обстоятельство может служить одной из причин наблюдаемого двухзонного строения полисинтетических кристаллов: центральная зона образована чередованием двойников, в примыкающих к граням областях наблюдаются следы скольжения. Физическая природа этого эффекта аналогична ветвлению ферромагнитных доменов у поверхности.

^{**)} В этом случае макроскопическое поле отсутствует и пластина не обязательно является оптимальной формой области новой фазы: наиболее выгодная форма определяется анизотропией эффективной поверхностной межфазной энергии.

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

дробление на домены с образованием структур высших порядков относительно неэффективно.

При проведенном исследовании равновесных полидоменных структур не учитывалось, что собственные деформации и свободные энергии могут





Рис. 15. Доменные структуры высших порядков, возникающие при упорядочении в сплаве Си — Al ³⁷ (a), при мартенситном превращении в Си — Al (6) и при превращении в NbTe₂ тетрагональной структуры в моноклинную ⁴³ (видны микроискажения на границах доменов) (s).

являться варьируемыми величинами даже при постоянных внешних условиях (T, $\hat{\sigma}^c$, а также L_0). Поэтому при анализе немартенситных превращений необходимо дополнить проведенное рассмотрение учетом зависимости этих фазовых характеристик от параметров порядка и состава. В частности, при упорядочении с образованием двух фаз (которые, в частности, могут отличаться только ориентировкой) должны выполняться дополнительные условия (2.6) — (2.7), которые совместно с уравнениями (4.9) — (4.12) определяют равновесные степени порядка в фазе 1 и фазе 2, образующих полисинтетическую фазу, находящуюся в равновесии с заданной исходной фазой. Отметим, что в этом случае ориентировка доменных границ **m** может оказаться зависящей от положения на линии равновесия T_0 ($\hat{\sigma}^c$).

При превращениях в многокомпонентных системах в качестве доменов могут служить области стабильных фаз. Часто встречающийся в металловедческой практике случай доменной структуры, возникающей при распаде кубического твердого раствора на два изоморфных раствора, рассмотрен в ⁴⁴. Предполагалось, что собственные деформации связаны только с изменением состава, причем $\hat{\mathbf{e}}_{i}^{0} = \hat{w}\mathbf{1}$ ($c_{0} - c_{i}$), i = 1, 2, 3, т. е. выполняется линейная связь между изменениями концентрации и параметров решетки (правило Вегарда). Допускалось также, что в распавшейся области средняя концентрация равна исходной ($\overline{c} = c_{0}$), соответственно $\hat{\mathbf{e}}^{0} = 0$ и, как в рассмотренном выше случае образования трехдоменной фазы с нулевым объемпым эффектом, исчезает стимул для полидоменной области иметь пластинчатую форму. Кристаллографические ориентировки граней полидоменной распавшейся области и междоменных границ совпадают и определяются минимумом выражения $\hat{\mathbf{1}} \cdot \hat{\mathbf{G}}^*(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{1}$ и не зависят от состава фаз.

В качестве интересного случая распада на виртуальные фазы можно указать на расслоение образующегося в твердом теле раствора, концентрационная зависимость собственной деформации которого не описывается правилом Вегарда. Если концентрация выделяющегося раствора близка той, при которой объемный эффект экстремален, расслоение его на домены, с концентрациями больше и меньше исходной, может привести к уменьшению суммарного объемного эффекта и, следовательно, уменьшению упругого взаимодействия с исходной фазой. При условии, что это снижение упругой энергии превосходит увеличение собственной энергии неоднородной фазы, такое расслоение на концентрационные домены будет термодинамически выгодно. Другой случай возможной реализации виртуальных фаз в многокомпонентной системе — образование упорядоченных фаз в области, где в изолированном состоянии устойчива неупорядоченная фаза (т. е. выше температуры Кюри). Поскольку упорядочение приводит к понижению симметрии, то при образовании упорядоченной фазы, вместо неупорядоченной, возникает дополнительная возможность уменьшения упругой энергии вследствие разбиения упорядоченной фазы на домены.

Очевидно, что сочетание способов доменизации, возможных в однокомпонентных системах, со способами, реализирующимися вследствие перераспределения компонентов, должно приводить к большому разнообразию доменных структур в гетерофазных многокомпонентных системах *).

5. УПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛОВ И ОБРАЗОВАНИЕ АНСАМБЛЕЙ ПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ

Наряду с усложнением внутренней структуры образующихся областей новой фазы существует другой путь уменьшения полей напряжения в матрице исходной фазы — за счет объединения этих областей в группы, или колонии. Дальнодействующее поле кристалла может быть уменьшено за счет интерференции с полями других кристаллов, и такая возможность реализуется при образовании внутри исходной фазы ансамблей закономерно расположенных кристаллов новой фазы. Чтобы определить, какие системы кристаллов являются энергетически оптимальными, необходимо вычислить энергию напряжений для произвольно расположенных в пространстве кристаллов произвольной формы, а затем минимизировать свободную энергию системы по форме и внутренней структуре каждого кристалла и их взаимному расположению. Сформулированная проблема

^{*)} Описанные доменные структуры нередко наблюдаются в природных минералах, образовавшихся в результате фазовых превращений в земной коре (например, ⁴⁵).

весьма сложна, однако можно получить достаточно эффективное для описания реальных случаев ее приближенное решение, если пренебречь влиянием взаимодействия кристаллов на равновесную форму и структуру каждого кристалла, т. е. не учитывать возмущения, вызванного в структуре данного кристалла упругими полями остальных кристаллов. Это возмущение мало́, если кристаллы тонкие, т. е. $H/L \ll 1$. Тогда энергетически

выгодные системы можно «строить» из описанных в предыдущей главе полидоменных пластин, которые являются оптимальными «кирпичами» для построения гетерофазной структуры.

Процедура определения структуры оптимальных групп формально сводится к рассмотренной в гл. 4 задаче о равновесной структуре полидоменной пластины, если рассматривать всю группу как «сверхкристалл» внутри исходной фазы, в которой роль доменов играют пластины новой фазы и области исходной фазы. Если кристаллы располагаются упорядоченным образом, так что средняя собственная деформация группы $\tilde{\mathbf{e}}^0 =$ $= \sum_i \hat{\beta}_i \hat{\mathbf{e}}_i^0 (\beta_i и \hat{\mathbf{e}}_i^0 - объемные доли и$ собственные макродеформации вхо-

сооственные макродеформации входящих в группу кристаллов) однородна, то поля кристаллов макси-



Рис. 16. Энергетически выгодные группы полисинтетических кристаллов при тетрагональной деформации.

мально скомпенсированы, если группа имеет плоскостную форму с нормалью, определяемой соотношением, аналогичным (4.2). При отсутствии несовместности собственных деформаций на межфазных поверхностях, структура оптимальных групп определяется только геометрическим требованием

$$\mathbf{N} \times \sum_{i} \beta_{i} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{i}^{0} \times \mathbf{N} = 0,$$
или $\sum_{i} \beta_{i} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{i}^{0} = \frac{1}{2} (\mathbf{SN} + \mathbf{NS}),$ (5.1)

откуда вытекает соотношение объемов входящих в группу кристаллов, их относительные толщина и длина, а при заданном максимальном размере группы и абсолютные размеры ее структурных составляющих.

В качестве иллюстрации рассмотрим оптимальные группы кристаллов, возможные при превращении кубической фазы в тетрагональную (3.11) ⁴⁶. Кристаллы с деформацией $\hat{\epsilon}_{ik}^{0}$ (см. схему на рис. 14) могут образовывать группы, удовлетворяющие уравнению (5.1), с кристаллами, собственная деформация $\hat{\epsilon}_{mn}^{0}$ которых не является соседней с $\hat{\epsilon}_{ik}^{0}$ в схеме, т. е. сочетающиеся в группу кристаллы должны иметь один из типов доменов различным, а общий тип доменов не должен быть преобладающим одновременно в обоих кристаллах. Например, полисинтетические кристалы с макродеформацией $\hat{\epsilon}_{ik}^{0} = \hat{\epsilon}_{23}^{0}$ в сочетании с кристаллами с (макродеформацией $\hat{\epsilon}_{mn}^{0} = \hat{\epsilon}_{31}^{0}$, $\hat{\epsilon}_{12}^{0}$, $\hat{\epsilon}_{13}^{0}$, образуют фермообразные группы (рис. 16, *a*). Поле, создаваемое вершиной двугранного угла, в котором сходятся соседние кристаллы, эквивалентно полю проходящей вдоль этой вершины дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{B} = \mathbf{s}H + \mathbf{s}'H'$. Если $\mathbf{B}^{2} < (\mathbf{s}H)^{2} + (\mathbf{s}'H')^{2}$, энергия суммарного поля соединения двух кристал-7 уфн. т. 413, вып. 1

лов меньше суммы энергий краевых полей каждого кристалла, и такое соединение является энергетически выгодным. В зависимости от относительного направления s и s' выгодным будет парное соединение одних и тех же кристаллов с образованием острого или тупого двугранного угла между габитусными плоскостями.

Помимо отмеченного эффекта ближнего порядка в расположении кристаллов, в рассмотренных группах реализуется эффект дальнего порядка. Интерференция полей парных соединений, образующих поверхность группы, приводит к уничтожению этих полей на расстоянии порядка \mathcal{D} от этой поверхности: В || N, и поле группы эквивалентно полю двух параллельных вертикальных стенок краевых дислокаций. Эффект дальнего порядка, очевидно, реализуется также при образовании пакета параллельных одинаковых пластин, расположенных таким образом, что их ребра, перпендикулярные к s, лежат в одной плоскости, имеющей нормаль N = s/s (рис. 16, 6) *).

Рассмотренные четыре случая охватывают для превращения куб тетрагон все возможные группы из кристаллов одной или двух ориентировок, подчиняющиеся уравнению (1). Группы таких типов являются характерным элементом структур, возникающих при различных фазовых превращениях в твердом состоянии. «Фермообразные» группы — типичная морфологическая особенность мартенситных превращений в ряде сплавов на основе железа и цветных металлов. Системы параллельных кристаллов особенно характерны для так называемых массивных превращений ⁴⁷, а также структуры изотермического мартенситного превращения ⁴⁸. Аналогичные группы наблюдаются при упорядочении, сегнетоэлектрических переходах и т. п.

Устойчивость, а также вероятность образования группы, определяется разностью энергии напряжений, приходящейся на один кристалл в группе, и энергии поля изолированного кристалла. Упругая энергия каждой из рассмотренных групп слагается из энергии близкодействующих напряжений, сконцентрированных в слое $\sim \mathcal{D}$ у поверхности группы, и энергии дальнодействующего поля группы. При оценке относительной энергетической выгодности той или иной группы необходимо учитывать, что размеры ее, в первую очередь наибольшие \mathcal{L} или \mathcal{L}' , ограничены размерами зерна в поликристалле, расстоянием между ранее образовавшимися кристаллами, дефектами и т. п. Это обстоятельство налагает определенные ограничения на оптимальную компактность групп. Так, например, изменение свободной энергии при образовании группы из кристаллов одного вида (см. рис. 16, δ) равно (с точностью до численных и логарифмических множителей)

$$\Phi \approx -\Delta \mu^{0} L H \mathcal{L}' p + G (\mathbf{s} H)^{2} \mathcal{L}' p + \Gamma L \mathcal{L}' p + G (\mathbf{s} H)^{2} p^{2} \left(\frac{L}{\mathcal{L}}\right)^{2} (\mathcal{L} + \mathcal{L}'), \quad (5.2)$$

где Г — поверхностная энергия плоских граней кристаллов, $p = \mathcal{L}/\mathcal{D}$ — число кристаллов в группе. Из (2) следует, что для заданных размеров кристаллов (L, \mathcal{L}') и протяженности группы \mathcal{L} имеется определенное число кристаллов

$$p_{0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \mu^{0}}{V \,\overline{\Gamma} G s^{2}} \, V \,\overline{L} - 1 \right) \left(\frac{\mathscr{L}}{L} \right)^{2} \frac{\mathscr{L}'}{\mathscr{L} + \mathscr{L}'} \tag{5.3}$$

и толщина кристаллов $H_0 = \sqrt{(\Gamma/Gs^2)L}$, отвечающие минимуму Ф. Если р постоянно, то имеется минимум энергии, отвечающий определенным зна-

^{*)} Очевидно, для наилучшей компенсации полей напряжений необходимо, чтобы ℒ' ≫ L, где ℒ' — протяженность кристаллов вдоль стыкующихся ребер (см. рис. 16, а), т. е. чтобы кристаллы имели форму «реек» вдоль ℒ'.

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

чениям L_0 и H_0 ; увеличение количества новой фазы за счет роста каждого кристалла приводит к увеличению свободной энергии системы. Утолщение каждого кристалла приводит к увеличению коэффициента заполнения «сверхкристалла», а удлинение — к увеличению его толщины; оба эти эффекта связаны с увеличением энергии дальнодействующего периферийного поля «сверхкристалла», что в конкуренции с объемным уменьшением свободной энергии, сопровождающим образование стабильных фаз, приводит к установлению термоупругого равновесия «сверхкристалла»: равновесие структуры группы в целом и каждого входящего в группу кристалла зависит от отклонения от точки равновесия фаз. Предельный размер



Рис. 17. Обратимое изменение размеров кристаллов при нагреве и охлаждении в силаве Cu — Al — Mn ⁴⁹.

для отдельного кристалла определяется упругим взаимодействием кристаллов в группе. Указанное состояние может быть метастабильным по сравнению с равновесным сплошным кристаллом размером, равным максимальной протяженности группы. Однако относительная стабильность этих состояний может меняться в зависимости от величины $\Delta \mu^{\theta}$, а переход из одного состояния в другое связан со значительным энергетическим барьером. Термоупругое равновесие систем параллельных кристаллов неоднократно наблюдалось экспериментально ⁴⁹ (рис. 17). Аналогичное термоупругое равновесие должно иметь место и для других групп.

Проведенное рассмотрение может быть обобщено на случай неравной нулю несовместности на межфазных границах. В частности, полагая в (4.5) $\hat{\mathbf{e}}_{1}^{0} = 0$, $\hat{\mathbf{e}}_{2} = \hat{\mathbf{e}}^{0}$, $\mathbf{m} \to \mathbf{n}$, $\mathbf{n} \to \mathbf{N}$, получаем выражение

$$\Phi = [-\alpha \Delta \mu^{0} + \alpha (1 - \alpha) e(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0}, \mathbf{n}) + \alpha^{2} e(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0}, N)] \mathcal{H}\mathcal{L}\mathcal{L}' + [\alpha \Gamma_{1} + (8\alpha^{2} (1 - \alpha)^{2} e_{S} \Gamma \mathcal{H})^{1/2}] \mathcal{L}\mathcal{L}' + \alpha^{2} e_{L}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{0}) \mathcal{H}^{2} (\mathcal{L} + \mathcal{L}'), \quad (5.4)$$

описывающее потенциал плоского пакета параллельных кристаллов новой фазы (см. рис. 15, б). Так как $e(\hat{\epsilon}^0, \mathbf{n}) = \min e(\hat{\epsilon}^0) \equiv e_0$, то возможны два случая:

а) $\Delta e = e(\hat{\mathbf{\epsilon}}^0, \mathbf{N}) - e(\hat{\mathbf{\epsilon}}^0, \mathbf{n}) > 0$. В этом случае даже при сколь угодно больших \mathscr{H} и \mathscr{L} при условии, что $\mathscr{H}/\mathscr{L} \ll 1$ и пакет окружен матрицей, минимуму термодинамического потенциала отвечает $\alpha =$ $= (\Delta \mu^0 - e_0)/\Delta e$. При $e_0 < \Delta \mu^0 < e_0 + \Delta e$ устойчивым является двухфазное состояние, в котором количество новой фазы (α) растет пропор-7* ционально отклонению от точки равновесия когерентных фаз ($\Delta \mu^{0} = e_{0}$). С уменьшением \mathcal{H} и \mathcal{L} двухфазная область, как и гистерезис превращения, смещается в сторону бо́льших отклонений от равновесия.

б) $\Delta e = 0$. Этот случай возможен, если в силу симметрии кристалла и тензора $\hat{\mathbf{e}}^0$ имеется несколько плоскостей **n**, обеспечивающих минимум $e(\hat{\mathbf{e}}^0, \mathbf{n})$. Тогда, если условия образования структуры допускают варьирование плоскости **N**, пакет кристаллов занимает положение, отвечающее минимуму энергии взаимодействия его с окружающей матрицей. При этом $e(\hat{\mathbf{e}}^0, \mathbf{N}) = e_0$, а минимум энергии краевого поля пакета в целом (последний член в (5.5)) достигается за счет вариации количества новой фазы α . Действительно, минимизируя Φ по α , получаем

$$\alpha_0 \approx \frac{1}{2} \frac{\left[(\Delta \mu^0 - e_0)/e_L \right] - \sqrt{\mathcal{H}_0/\mathcal{H}}}{\sqrt{\mathcal{H}_0/\mathcal{H}} - (\mathcal{H}/\mathcal{L})}, \qquad (5.3)$$

где $\mathcal{H}_0 \equiv 8e_S\Gamma/e_L^2$. При заданной величине \mathcal{H} , т. е. заданной протяженности составляющих пакет кристаллов, если $(\mathcal{H}_0/\mathcal{H})^{1/2} < (\Delta\mu^0 - e_0)/e_L < < 2\mathcal{H}/\mathcal{L} - (\mathcal{H}_0/\mathcal{H})^{1/2}, \alpha_0$ растет от нуля до 1 с увеличением $\Delta\mu^0$. При $\mathcal{H} \gg \mathcal{H}_0$ присутствие исходной фазы в полидоменной области выгодно $(\alpha_0 < 1)$ при $(\Delta\mu^0 - e_0)/e_L < 2\mathcal{H}/\mathcal{L}$, т. е. при условии, что ширина области \mathcal{H} больше равновесной толщины монодоменного кристалла протяженностью \mathcal{L} при том же отклонении от равновесия фаз $\Delta\mu^0$. Соответственно изменению α_0 меняется период \mathcal{D} или равновесное число и толщина кристаллов. При $(\Delta\mu^0 - e_0)/e_L > 2\mathcal{H}/\mathcal{L}$ кристаллы сливаются в один кристалл. Аналогичным образом могут быть рассмотрены более сложные ансамбли кристаллов или полисинтетических пластин кристаллов.

Следует подчеркнуть, что равновесные ансамбли и внутренняя доменная структура отдельного кристалла получаются как решения одной и той же вариационной проблемы об оптимальной структуре, возникающей в результате превращения в ограниченной области исходной фазы, заключенной в упругую матрицу. При этом минимуму свободной энергии отвечают структуры, которые формируются в областях, имеющих форму параллелепипеда с малым отношением толщины к другим линейным размерам. Внутренняя структура этой области зависит от ее размеров и ориентировки. Если толщина этой области меньше некоторой предельной $(H_{\rm np} \sim \gamma/e_0)$, разбиение ее при превращении на домены энергетически невыгодно. Наоборот, с увеличением относительной толщины области (при $H/L > \sim e_0/e_L$) в равновесной структуре становится выгодным присутствие исходной фазы, т. е. метастабильному состоянию соответствует ансамбль, или колония, кристаллов. Очевидно, что кристаллы в ансамбле сохраняют свою индивидуальность, в частности, характерную для отдельного кристалла равновесную форму, если энергия их взаимодействия мала по сравнению с их собственной энергией (см. дополнение при корректуре 2 на стр, 103). В противном случае, осуществляющемся, когда расстояние между кристаллами достаточно мало, кристаллы сливаются, превращаясь в домены полисинтетических областей. Если ансамбли образованы полисинтетическими пластинами, то при их слиянии образуются доменные структуры второго порядка. Например, из группы ($\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{23}^{0}$; $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{13}^{0}$) при слиянии образуется доменная структура второго порядка, описываемая выражением (4.18).

Группы кристаллов в свою очередь могут служить элементами структур более высокого порядка. Это должно приводить к образованию текстуры и, как следствие, к анизотропии свойств дисперсных систем, образующихся при превращении в монокристаллах или крупнозернистых поликристаллах. В последнее время получены экспериментальные структурные подтверждения такой анизотропии ⁵⁰.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате самосогласованного развития преврашения в некоторой области исходной фазы образуется иерархия структур возрастающего масштаба: домены — полисинтетические области — ансамбли областей. Степень структурной иерархии и масштаб структуры определяются соотношением упругих и поверхностных эффектов, а также максимальными линейными размерами системы, задание которых вместе с термодинамическими характеристиками фаз и межфазных поверхностей определяет равновесные параметры структуры на всех ступениях структурной иерархии. Максимальные линейные параметры системы определяются реальной структурой исходной фазы или кинетическими параметрами преврашения; от соотношения между скоростями зарождения и роста кристаллов зависит размер области самосогласованного развития превращения, ограниченной столкновением с кристаллами, развивающимися из соселних независимых пентров. В принпипе, для каждого конкретного случая можно указать оптимальное сочетание процессов дифференциапии (разбиение на домены) и интеграции (сочетание кристаллов в группы) структуры, обеспечивающее минимум свободной энергии гетерофазной системы.

Возникновение многофазных метастабильных состояний, характеризующихся регулярным пространственным расположением фаз, — одна из примечательных особенностей формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердых телах. Следует еще раз отметить термодинамическую природу дисперсности рассматриваемых гетерофазных систем, связанную со стремлением уменьшить упругую энергию внутренних напряжений. Отдельные структурные элементы гетерофазной системы в полной аналогии с магнитными или электрическими доменами можно трактовать как упругие домены.

Наличие упругих доменов является фактором, определяющим многие физические свойства кристаллических тел. Это относится не только к свойствам, которые традиционно считаются структурно чувствительными и обусловлены процессами рассеяния электронов, фононов и т. п. на структурных границах или взаимодействием последних с дислокациями или границами магнитных и электрических фаз (например, механическое упрочнение, магнитная твердость, жесткость сверхпроводников II рода и т. п.). В мелкодисперсной системе упруго взаимодействующих фаз вследствие относительно большого удельного объема межфазных границ, а также значительной упругой деформации фаз, по существу все физические свойства должны заметно отличаться от аддитивной суммы свойств изолированных фаз. Это обстоятельство, как и рассматривавшаяся в гл. 4 возможность образования доменов фаз, не существующих в изолированном состоянии, позволяет надеяться на создание гетерофазных материалов с качественно новыми и неожиданными свойствами.

Теоретический анализ структуры гетерофазных систем является необходимым этапом исследования физических свойств реальных кристаллических материалов. Изложенные представления позволяют с единых позиций рассмотреть широкий круг проблем, связанных со структурными превращениями, и построить количественную теорию реальных структур. В рамках этой теории для каждого конкретного превращения может быть найдено при заданном небольшом числе исходных параметров пространственное распределение и деформация фаз, а также рассчитана диаграмма равновесия фаз в реальной гетерофазной системе, которая существенно отличается от диаграммы равновесия изолированных фаз. Под этим углом зрения необходимо провести систематический анализ имеющихся экспериментальных данных.

В качестве возможной сферы приложения теории, по-видимому, могут служить превращения, сопровождаемые образованием электроили магнитоупорядоченных фаз. В определенных случаях (например, при большой магнитострикции и малой намагниченности) упругая энергия внутренних напряжений, обусловленных несовместностью стрикционных деформаций на межфазных границах, может быть сопоставима с энергией магнитных (или электрических) полей и существенно влиять на характер магнитной (электрической) доменной структуры. В частности, упругая энергия может привести к образованию равновесной доменной структуры в антиферромагнетиках или антисегнетоэлектриках.

Рассматривая перспективы развития и возможные приложения теории, нельзя не отметить определенного ее ограничения. В основе рассмотренных эффектов лежат процессы релаксации напряжений за счет перераспределения собственных деформаций при условии сохранения сплошности кристаллической решетки *). При этом не учитывалась возможность релаксации в результате изменения связности кристалла вследствие образования трещин или изменения числа и перемещения дислокаций. В реальных случаях фазовые превращения, как правило, сопровождаются рождением (или уничтожением) и перемещением дефектов, и формирование структуры есть результат самосогласованного развития двух взаимосвязанных подсистем гетерофазной системы: «фазовой» и «дефектной». Сколько-нибудь последовательное решение такой самосогласованной проблемы, включающее в себя анализ эволюции дислокационной структуры, в настоящее время вряд ли возможно. К счастью для теории, универсальный механизм пластической релаксации нередко оказывается не конкурентноспособным по отношению к специфическим механизмам релаксации в фазовой подсистеме. Во-первых, для достаточно дисперсных систем энергия некогерентных полей микроискажений, возникающих при образовании новых дислокаций, больше энергии микроискажений, сопровождающих образование упругих доменов (см., например, первую сноску на стр. 94, а также ⁵¹). Во-вторых, дислокационный механизм релаксации, будучи вторичным процессом по отношению к развитию превращения, кинетически менее предпочтителен, чем доменизация. Вместе с тем роль пластической релаксации может быть значительна в формировании крупномасштабных элементов структурной иерарахии, а также при снятии напряжений, остающихся в доменной структуре. По-видимому, в дальнейшем теория должна быть дополнена исследованием соотношения между пластической деформацией и процессами диспергирования структуры. С другой стороны, очевидно, что образование упругих доменов в определенных условиях может служить эффективным механизмом релаксации напряжений в стабильной гетерофазной системе, т. е. состоящей из фаз, которые неспособны к взаимному превращению.

В заключение представляется целесообразным хотя бы в нескольких словах охарактеризовать место изложенной теории в общем комплексе физических дисциплин, посвященных исследованию реальных кристаллов. По своей методологии представленная теория гетерофазных структур является составной частью физической теории внутренних напряжений ^{5,6}. В этой связи центральную идею работы об упругих доменах можно рассматривать как развитие магнитостатической аналогии дислока-

^{*)} Не встречает принципиальных затруднений включение в рассмотрение релаксации за счет перераспределения вакансий, которые при условии сохранения их числа в системе (условие неизменности сплошности) можно рассматривать как дополнительный компонент твердого раствора.

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

÷.

ционной теории. С другой стороны, теория базируется на результатах исследования структурных превращений, в первую очередь тех превращений, где эффекты внутренних напряжений проявляются наиболее рельефно, -- мартенситных переходов и двойникования. Изучение этих явлений имеет многолетние плодотворные традиции в нашей стране, где были достигнуты значительные успехи в понимании физической природы мартенситных превращений (работы Г. В. Курдюмова и его школы, С. С. Штейнберга, В. Д. Садовского и др.) и двойникования (экспериментальные исследования И. В. Обреимова, Р. И. Гарбера, В. И. Старцева, М. В. Классен-Неклюдовой и др., теоретические работы И. М. Лифшица, В. Л. Инденбома, А. М. Косевича с сотрудниками).

Мне приятно закончить статью глубокой благодарностью Г. В. Курдюмову за постоянное внимание и поддержку в работе и В. Л. Инденбому за многократные полезные обсуждения основных положений.

Дополнения при корректуре. 1 (к стр. 39). Условие $\partial \Phi / \partial \alpha = 0$ при $\alpha = 0$ определяет границу, разделяющую на плоскости H, L области стабильности моно- и полидоменной пластин; при малых размерах пластины монодоменное состояние является более устойчивым.

2 (к стр. 100). Если расстояние между кристаллами много больше их размеров, они могут располагаться в узлах правильной пространственной решетки. «Прямое» упругое взаимодействие между кристаллами приводит к установлению двухфазного равновесия, предотвращая их слияние.

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Г. В. Курдюмов, Явления закалки и отпуска стали, М., Металлургиздат, 1960.
- 2. А. Л. Ройтбурд, Э. И. Эстрин, сборник «Металловедение и термическая обработка» (Итоги науки и техники), М., ВИНИТИ, 1970, стр. 5.

- обработка» (Итоги науки и техники), М., ВИНИТИ, 1970, стр. 5.
 3. А. Л. Ройтбурд, сборник «Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения», М., «Наука», 1972, стр. 7.
 4. Е. С. Ва і п, Trans. AIME 70, 25 (1924).
 5. Е. К г ö n с г, Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen, В., Springer-Verlag, 1958.
 6. В. Л. И пденбом, сборник «Физика кристаллов с дефектами», т. 1, Тбилиси, ИФ АН Груз. ССР, 1966, стр. 5 (ротапринт).
 7. G. К п е с г, Phys. Stat. Sol. 9, 825 (1965); W. T. Ch е n, J. Appl. Mech. 35, 770 (1968).
- (1968).
- 8. J. D. E s h e l b y, сборник «Progress in Solid Mechanics», v. 2, Amsterdam, North-9. 5. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1. 5. 1

- 9. 6. Гагуге, Л. Риуз. 52, 525 (1971).
 10. N. Kinoshita, T. Mura, Phys. Stat. Sol. a5, 759 (1971).
 11. А. Л. Ройтбурд, ДАН СССР 197, 1051 (1971).
 12. С. С. Орлов, В. Л. Инденбом, Кристаллография 14, 780 (1969).
 13. А. Л. Ройтбурд, сборник «Проблемы металловедения и физики металлов», т. 8, М., Металлургиздат, 1964, стр. 234; В. М. Кардонский, А. Л. Ройт-бурд 662 (1972). т. 8, М., Металлургиздат, 1964, стр. 234; В. М. Кардонский клан. К. В. К. Б. Г. 6 урд, ФММ 33, 662 (1972).
 14. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, ЖЭТФ 17, 783 (1947).
 15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теория упругости, М., «Наука», 1965.
 16. М. В. Классен-Неклюдова, Механическое двойникование кристаллов, М., Изд-во АН СССР, 1960; В. Л. Инденбом, ФТТ 3, 2071 (1961).
 17. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 18, 1134 (1948).
 18. Р. И. Гарбер, ЖЭТФ 10, 234 (1940); 17, 47 (1947); ФТТ 1, 814 (1959); И. В. Об-реимов, В. И. Старцев, ЖЭТФ 35, 1065 (1958).
 19. А. Л. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян, сборник¹³, т. 9, стр. 78.
 20. Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций, М., Атомиздат, 1972.
 21. А. М. Косевич, В. С. Бойко, УФН 104, 201 (1971).
 23. Элементарные процескы роста кристаллов, М., ИЛ, 1959; А. А. Чернов.

- 23. Элементарные процессы роста кристаллов, М., ИЛ, 1959; А. А. Чернов, УФН 73, 277 (1961).

- 24. Ж. Фридель, Дислокации, М., «Мир», 1967 (см. также: А. Л. Ройтбурд, Дополнение к переводу книги Ж. Фриделя); В. А. Соловьев, ФТТ 15, 1742 (1973).
- 25. M. Peach, J. S. Koehler, Phys. Rev. 80, 435 (1950).
- 25. М. Реаси, J. S. Коептег, Риуз. Rev. 80, 435 (1950).
 26. А. Л. Ройтбурд, VII Международный кристаллографический конгресс. Тезисы докладов, М., АН СССР, 1966, стр. 231; Кристаллография 12, 567 (1967).
 27. А. Г. Хачатурян, ФТТ 8, 2709 (1966).
 28. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, ДАН СССР 66, 211 (1949).
 29. А. Л. Ройтбурд, ФТТ 10, 3619 (1968).
 30. А. L. Roitburd, Phys. Stat. Sol. a16, 329 (1973).
 21. А. В. Сойтбурд, ФТТ 42, 4820 (1974).

- 31. А. Л. Ройтбурд, ФТТ 13, 1820 (1971).
 32. L. Delaey, G. A. Sargent, T. B. Massalski, Acta Metal. 16, 723 (1968); Phil. Mag. 17, 983 (1969).
- 33. J. W. Christian, Theory of Transformation in Metals and Alloys, L., Pergamon Press, 1965.
- 34. Mechanism of Phase Transformation in Metals. Institute of Metals Monograph No. 18, London, 1956; Physical Properties of Martensite and Bainite. Special Report of Iron and Steel Institute, London, 1965.
- 35. D. S. Lieberman, coopunk «Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids», Institute of Metals. Monograph No. 33, London, 1969, p. 167. 36. S. A melinckx, J. Less-Common Met. 28, 325 (1972). 37. V. I. Sutkina, E. S. Yakovleva, Phys. Stat. Sol. 21, 465 (1967); V. Kra-

- Phys. Stat. Sol. b47, K75 (1971).

- 41. Б. А. Билби, И. В. Христиан, УФН 70, 515 (1960). 42. А. Л. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян, ФММ 30, 1189 (1970). 43. J. van Landuyt, G. Remaut, S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. 41, 271 (1970).
 44. А. Г. Хачатурян, ЖЭТФ 58, 175 (1970).
 45. С. Willaime, M. Gaudais, Phys. Stat. Sol. a9, 529 (1972).
 46. А. Л. Ройтбурд, ФТТ 11, 1465 (1969).
 47. W. S. Owen, E. A. Wilson, T. Bell, High Strength Materials, N.Y., 1965, 467

- 167.
- 48. И. Я. Георгиева, В. И. Изотов, М. Н. Панкова, Л. М. Утевский, П. А. Хандаров, ФММ 32, 624 (1972).
 49. Л. Г. Хандрос, Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, Изд-во
- АН УССР, 1953, стр. 30.
- 50. С. М. Счастливцев, К. П. Родионов, В. Д. Садовский, В. Л. Смир-нов, ФММ 30, 1245 (1970). 51. А. Л. Ройтбурд, Письма ЖЭТФ 15, 423 (1972).