

УДК 537.226

## О РАВНОВЕСИИ ФАЗ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

В. Н. Нечаев, А. М. Роцупкин

Обобщено известное в теории слабых растворов условие равновесия фаз на случай твердых тел с точечными дефектами. Обнаружен дополнительный вклад в конфигурационную силу, действующую на межфазную границу со стороны точечных дефектов, связанный со спецификой твердых тел и отсутствующий в случае равновесия жидкого раствора с твердым растворителем. Указаны основные эффекты, обусловленные этой дополнительной силой.

Для исследования равновесных свойств гетерофазных структур необходимо знать условия равновесия фаз.

Условие равновесия фаз, различающихся спонтанной деформацией  $\omega_{ik}^s$  и упругими модулями, исследовано в [1]. В [2] решена аналогичная задача для фаз, различающихся спонтанной поляризацией  $P$ , и спонтанной намагниченностью  $M_s$ . Позднее, в [3] дан более общий вывод условий равновесия фаз, справедливый для любых дальнедействующих полей, присутствующих в гетерофазной структуре. В работах [4, 5] эти результаты обобщаются на динамический случай.

В настоящей работе исследуются условия равновесия фаз в твердых телах в присутствии точечных дефектов, обладающих разной собственной энергией в контактирующих фазах. Решение этой задачи для случая слабых растворов известно [6]

$$[v] \Delta p + \frac{q}{T} \Delta T + kT [c_a] = 0, \quad (1)$$

где  $q$  — атомная теплота превращения,  $\Delta T = T - T_0$  — изменение температуры превращения при наличии примесей,  $T_0$  — температура фазового превращения в чистом веществе,  $\Delta p$  — отклонение давления от равновесного  $p_0$  в чистом веществе,  $[v]$  — скачок атомного объема фаз при превращении,  $[c_a]$  — скачок атомной концентрации примесей в фазах.

Уравнение (1), очевидным образом обобщенное на случай твердых тел, удобно для исследования влияния дефектов на фазовые превращения в твердых телах ввиду своей простоты и наглядности. Однако оно, как показано ниже, не учитывает специфики твердых тел и потому нуждается в уточнении.

Условие равновесия фаз можно получить из требования минимума свободной энергии всей системы [6]  $\mathcal{F} = \int_{V_1} F dV + \int_{V_2} F dV$ , где  $V_1, V_2$  — объемы контактирующих фаз 1 и 2. Особенность данной задачи состоит в необходимости включения в варьируемые величины концентрации дефектов  $c$ .

Будем исходить из выражения

$$\Phi = \Phi_0 - 1/2 \cdot \mu_{iklm} \sigma_{ik} \sigma_{lm} - \sigma_{ik} (\omega_{ik}^s + 1/3 \cdot \Omega_{ikc}) \quad (2)$$

для плотности термодинамического потенциала Гиббса  $\Phi$ , определяемого заданием функции состояния — тензора напряжений  $\sigma_{ik}$ , тензора спонтан-

ной деформации  $\omega_{ik}^s$ , связанной с фазовым превращением, и пластической деформацией  $1/3 \cdot \Omega_{ik} c$  ( $\Omega_k$  — симметричный тензор, характеризующий мощность дефекта;  $c$  — концентрация точечных дефектов), обусловленной наличием в кристалле точечных дефектов. Учитывая, что

$$\frac{1}{2} (u_{i,k} + u_{k,i}) = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{ik}} \right)_T = \mu_{iklm} \varepsilon_{lm} + \omega_{ik}^s + \frac{1}{3} \Omega_{ik} c, \quad (3)$$

где  $u_{i,k} = du_k / dx_i$  — тензор полной дисторсии,  $u$  — вектор полного геометрического смещения точек среды, для плотности свободной энергии Гельмгольца

$$F = \Phi + \varepsilon_{ik} u_{i,k} \quad (4)$$

кристалла будем иметь

$$F = F_0 + 1/2 \cdot \lambda_{iklm} \omega_{ik} \omega_{lm}. \quad (5)$$

Здесь  $\lambda_{iklm}$  — тензор упругих модулей,

$$\omega_{ik} = \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \omega_{ik}^s - \frac{1}{3} \Omega_{ik} c \quad (6)$$

— тензор упругой дисторсии. Плотность свободной энергии  $F_0$  в (5) учитывает влияние микроскопических степеней свободы на макросостояние среды.

Вычислим вариацию свободной энергии  $\delta \mathcal{F} = \delta \int F dV$  при бесконечно малом изменении как  $u_i$ , так и координат межфазной границы. Отметим, что варьирование координат границы приводит к необходимости учета вариации разрывной функции  $c(\mathbf{r})$ . При варьировании, естественно, следует учитывать, что полное число дефектов в кристалле сохраняется. Тогда должно выполняться условие

$$\delta \int c dV = 0. \quad (7)$$

Учитывая, что в общем случае концентрация дефектов  $c$  может быть разрывной функцией, определим для каждой из фаз полную вариацию  $\delta c$  в виде

$$\delta c = \bar{\delta} c + \bar{\bar{c}} + (\partial c / \partial x_i) \delta x_i. \quad (8)$$

Здесь  $\bar{\delta} c$  — вариация формы функции;  $\bar{\bar{c}}$  — ее вариация, связанная с изменением числа частиц. Подставляя (8) в (7), после несложных преобразований запишем условие (7) следующим образом:

$$\int_V (\bar{\delta} c + \bar{\bar{c}} - [c] \delta x_i \delta_i(S)) dV,$$

где

$$\delta_i(S) = \int_S \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\psi'_i$$

— векторная  $\delta$ -функция, сингулярная на поверхности  $S$ , разделяющей контактирующие фазы 1, 2;  $[a] = a_2 - a_1$ .

Отсюда ввиду произвольности  $\delta x_i$ , а также учитывая, что  $\bar{\delta} c$  ввиду условия сохранения числа дефектов в обеих фазах удовлетворяет равенству

$$\int \bar{\delta} c dV = 0,$$

имеем

$$\bar{\bar{c}} = [c] \delta x_i \delta_i(S) + \frac{\partial c}{\partial x_i} \delta x_i. \quad (9)$$

Поскольку варьирование свободной энергии  $\mathcal{F}$  не затрагивает форму функции  $c(\mathbf{r})$  (по смыслу задачи мы не ищем равновесное распределение

дефектов в кристалле), в дальнейшем будем писать полную вариацию этой функции в виде

$$\delta c = [c] \delta x_i \delta_i (S) + \frac{\partial c}{\partial x_i} \delta x_i. \quad (10)$$

Используя (10), стандартным образом [4] вычисляем вариацию  $\delta \mathcal{F}$

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} = & - \int_V \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial F}{\partial u_{i,k}} \right) \delta u_i dV - \int_S \left[ \frac{\partial F}{\partial u_{i,k}} \right] n_k \delta u_i dS + \\ & + \int_S \left( \frac{\partial F}{\partial u_{i,k}} u_{i,j} - F \delta_{kj} + \left\{ \frac{\partial F}{\partial c} \right\} [c] \delta_{kj} \right) \delta x_j dS_k. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь фигурные скобки обозначают полусумму значений стоящей в них величины по обе стороны от границы;  $\delta u_i$  — вариация формы функции  $u_i(\mathbf{r})$ ;  $\mathbf{n}$  — единичный вектор нормали к поверхности межфазной границы  $S$ . Если  $\delta x_j = 0$ , что соответствует заданному положению межфазной границы, то из равенства нулю вариации  $\delta \mathcal{F}$  получаем уравнения равновесия упругой среды  $\partial \sigma_{ik} / \partial x_k = 0$  и граничные условия к ним  $[\sigma_{ik}] n_k = 0$ .

В другом случае, когда задано поле  $u_i(\mathbf{r})$ , а  $\delta x_j$  произвольно, получаем из (11) условие равновесия межфазной границы

$$- \left\{ \frac{\partial F}{\partial u_{i,k}} \right\} [u_{i,k}] - \left\{ \frac{\partial F}{\partial c} \right\} [c] + [F_0] = 0. \quad (12)$$

При записи выражения (12) использовано соотношение [4]

$$[u_{i,k}] n_j = [u_{i,j}] n_k,$$

являющееся следствием непрерывности функции  $u_i(\mathbf{r})$  на межфазной границе.

Левая часть равенства (12) фактически представляет собой выражение для конфигурационной силы  $\psi$ , действующей на межфазную границу, и, таким образом, условие равновесия фаз (12) есть условие равенства нулю конфигурационной силы в каждой точке межфазной границы.

Воспользовавшись явным видом (5) для плотности свободной энергии  $F$ , преобразуем выражение (12). При этом учтем, что, согласно определению,  $\partial F_0 / \partial c = \mu_0$ ,  $\partial F_0 / \partial \rho = \zeta_0$ , где  $\mu_0$  — химический потенциал примесных атомов;  $\zeta_0$  — химический потенциал матрицы, отнесенный к единице массы. С другой стороны, по закону смеси, учитывая, что при  $\sigma_{ik} = 0$  свободные энергии Гельмгольца и Гиббса совпадают  $F_0 = \Phi_0$ , имеем

$$F_0 = \mu_0 c + \zeta_0 \rho, \quad (13)$$

где  $\rho$  — плотность вещества кристалла.

Используя эти соотношения, нетрудно выражение (12) привести к виду

$$\frac{1}{2} [\sigma_{ik} \omega_{ik}] - \{\sigma_{ik}\} [u_{i,k}] + \frac{1}{3} \{\sigma_{ik} \Omega_{ik}\} [c] + \{c\} [\mu_0] + \{\rho\} [\zeta_0] = 0. \quad (14)$$

Далее, согласно (6), запишем  $[u_{i,k}]$  в виде

$$[u_{i,k}] = [\omega_{ik}] + [\omega_{ik}^e] + \frac{1}{3} [\Omega_{ik} c]$$

и учтем, что

$$\frac{1}{2} [\sigma_{ik} \omega_{ik}] - \{\sigma_{ik}\} [\omega_{ik}] = \frac{1}{2} [\lambda_{iklm}] \omega_{ik}^{(1)} \omega_{lm}^{(2)}.$$

Тогда вместо (14) будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [\lambda_{iklm}] \omega_{ik}^{(1)} \omega_{lm}^{(2)} - \{\sigma_{ik}\} [\omega_{ik}^e] - \frac{1}{3} \{\sigma_{ik}\} [\Omega_{ik} c] + \frac{1}{3} \{\sigma_{ik} \Omega_{ik}\} [c] + \\ + \{c\} [\mu_0] + \{\rho\} [\zeta_0] = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Согласно формуле

$$\mu = \partial F / \partial c,$$

а также выражению (5) для  $F$ , находим химический потенциал дефектов при наличии упругого поля

$$\mu = \mu_0 - 1/3 \cdot \sigma_{ik} \Omega_{ik}. \quad (16)$$

В силу условия термодинамического равновесия дефектов на границе должно выполняться равенство

$$[\mu] = 0, \quad (17)$$

но тогда, согласно (16), находим

$$[\mu_0] = 1/3 \cdot [\sigma_{ik} \Omega_{ik}].$$

Учитывая данное соотношение в (15), а также тот факт, что

$$\frac{1}{2} \{\sigma_{ik} \Omega_{ik}\} [c] + \frac{1}{3} [\sigma_{ik} \Omega_{ik}] \{c\} = \frac{1}{3} [\sigma_{ik} \Omega_{ik} c],$$

получим

$$\frac{1}{2} [\lambda_{iklm}] \omega_{ik}^{(1)} \omega_{lm}^{(2)} - \{\sigma_{ik}\} \left[ \omega_{ik}^2 + \frac{1}{3} \Omega_{ik} c \right] + \frac{1}{3} [\sigma_{ik} \Omega_{ik} c] + \{\rho\} [\zeta_0] = 0. \quad (18)$$

Отсюда видно, что дефекты, с одной стороны, изменяют спонтанную деформацию фазового превращения, а с другой — дают вклад в силу, действующую на границу, из-за различия плотностей их потенциальной энергии в одной и другой фазах. В то же время, если учесть, что

$$\frac{1}{3} [\sigma_{ik} \Omega_{ik} c] - \frac{1}{3} \{\sigma_{ik}\} [\Omega_{ik} c] = \frac{1}{3} [\sigma_{ik}] \{\Omega_{ik} c\},$$

то уравнение равновесия границы сведется к виду

$$\frac{1}{2} [\lambda_{iklm}] \omega_{ik}^{(1)} \omega_{lm}^{(2)} - \{\sigma_{ik}\} [\omega_{ik}^2] + \frac{1}{3} [\sigma_{ik}] \{\Omega_{ik} c\} + \{\rho\} [\zeta_0] = 0. \quad (19)$$

Отметим, что мы пока нигде не делали предположения о зависимости  $\mu_0$  и  $\zeta_0$  от  $c$  и  $\rho$ . В то же время в потенциале  $\Phi$ , определяемом формулой (2) учет слагаемого  $-\sigma_{ik} (\omega_{ik}^2 + 1/3 \cdot \Omega_{ik} c)$  соответствует духу линейной теории упругости. Поэтому полученное выше выражение (19) для конфигурационной силы является наиболее общим в рамках этой теории упругости.

В случае, если концентрация дефектов  $c$  такова, что можно пренебречь их взаимодействием (приближение теории слабых растворов), выражение (19) можно еще более упростить. Действительно, в этом случае можно разложить химический потенциал матрицы  $\zeta_0(c, T)$  в ряд по концентрации дефектов  $c$  и ограничиться с достаточной точностью слагаемыми линейными по  $c$

$$\zeta_0(c, T) = \zeta_0(T) - kT (c/\rho).$$

Пренебрегая различием плотностей  $\rho$  для различных фаз, поскольку при структурных фазовых переходах в твердых телах плотность, как правило, меняется незначительно, а также раскладывая  $\zeta_0(T)$  в ряд по отклонению температуры  $T$  от температуры фазового превращения  $T_0$  в чистом кристалле

$$[\zeta_0(T)] = - \frac{[H_0]}{\rho} \frac{T - T_0}{T_0},$$

окончательно будем иметь

$$\begin{aligned} & - \{\sigma_{ik}\} [\omega_{ik}^2] - [H_0] \frac{T - T_0}{T_0} - kT [c] + \\ & + \frac{1}{2} [\lambda_{iklm}] \omega_{ik}^{(1)} \omega_{lm}^{(2)} + \frac{1}{3} [\sigma_{ik}] \{\Omega_{ik} c\} = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $[H_0]$  — скачок энтальпии единицы объема вещества при фазовом превращении.

В случае точечных дефектов — центров дилатации — выражение (20) можно распространить на случай высокой концентрации дефектов  $c$ , если воспользоваться точным выражением [6] для энтропии кристалла с дефектами. Формально для этого в (20) нужно сделать замену

$$-kT[c] \rightarrow kT \frac{\rho}{V_a} \ln \left( 1 - \frac{V_a c}{\rho} \right), \quad (21)$$

где  $V_a$  — атомный объем растворителя.

Первое слагаемое в (20), связанное с различием спонтанных деформаций контактирующих фаз, и четвертое, связанное с различием упругих характеристик фаз, впервые были получены в работе [1]. Полагая  $c=0$  в (20), мы возвращаемся к известным уравнениям равновесия фаз [1, 4] в бездефектных кристаллах.

Сравнивая выражения (20) и (1), видим, что первые три слагаемые в нем получаются в результате достаточно очевидного обобщения теории слабых растворов [6] на случай твердых тел. Однако в (20), помимо слагаемого  $-kT[c]$ , появляющегося в теории слабых растворов, имеется дополнительный вклад  $1/3 \cdot [\sigma_{ik}] \{\Omega_{ik} c\}$  в конфигурационную силу, действующую на границу, связанный с точечными дефектами. Заметим, что этот дополнительный вклад в конфигурационную силу, обусловленный упругой accommodations кристалла вблизи межфазной границы при перераспределении точечных дефектов, существует только при равновесии твердых фаз; при равновесии жидкой и твердой фазы, а также двух жидких фаз он отсутствует вследствие равенства нулю модуля сдвига жидкости.

Укажем основные эффекты, связанные с полученной дополнительной силой. Как видно из выражения (20), эта сила существенным образом зависит от ориентации границы. Учет ее необходим для объяснения экспериментально наблюдаемого разворота при легировании [7] габитусных граней кристаллов новой фазы, образующихся в результате фазового превращения мартенситного типа. Существенное влияние дополнительная сила оказывает на квазистатическое движение межфазных границ: примесный вклад в силу торможения границ даже при сравнительно невысокой концентрации дефектов  $c \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  может быть сравним с силой торможения, обусловленной тепловым эффектом фазового превращения. Этот дополнительный вклад необходимо также учитывать при расчете отклика межфазной границы на внешнее механическое напряжение и т. д. Перечисленные эффекты предполагается обсудить в отдельной работе.

В заключение авторы выражают благодарность за обсуждение работы В. Л. Инденбому, А. П. Леванюку, С. А. Минюкову, А. Л. Ройтбурду.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Ройтбурд А. Л. ДАН СССР, 1974, т. 197, № 5, с. 1051—1054; УФН, 1974, т. 133, № 1, с. 69—104.
- [2] Привороцкий И. А. ЖЭТФ, 1969, т. 56, № 6, с. 2129—2142.
- [3] Ройтбурд А. Л. ФТТ, 1986, т. 28, № 10, с. 3051—3054.
- [4] Косилов А. Т., Перевозников А. М., Рошупкин А. М. Поверхность, 1983, № 10, с. 36—50.
- [5] Нечаев В. Н., Рошупкин А. М. ФТТ, 1988, т. 30, № 6, с. 1908—1910.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 583 с.
- [7] Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.

Воронежский  
политехнический институт  
Воронеж

Поступило в Редакцию  
4 февраля 1988 г.  
В очной редакции  
20 июня 1988 г.