

PACS: 64.60.Cn, 64.60.Mu, 64.70.Kb, 81.30.Hd

Л.И. Стефанович, А.А. Субботин

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Au ПРОИЗВОЛЬНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2004 года

В приближении Горского–Брэгга–Вильямса (ГБВ) в рамках модели с четырьмя параметрами порядка проведено теоретическое исследование гистерезисного поведения сплавов системы Cu–Au произвольной стехиометрии, полученных в результате быстрой закалки. Построена неравновесная фазовая диаграмма вышеуказанных сплавов. Показано, что возникновение промежуточной фазы $L1_0$ не является необходимым для образования устойчивой фазы $L1_2$, однако играет существенную роль при формировании антифазных доменных границ между доменами типа $L1_2$.

Введение

Известно, что многие твердые растворы при понижении температуры ниже некоторой критической испытывают фазовый переход порядок–беспорядок. Этот переход вызывает целый ряд специфических явлений, таких как изменение электросопротивления, прочности, магнитных и многих других свойств материалов [1,2], что обуславливает широкое применение упорядочивающихся твердых растворов и соединений в науке и технике. Значительную долю таких материалов составляют металлические сплавы, имеющие в однородном неупорядоченном состоянии ГЦК-решетку, например сплавы системы Ni–Al. Широкое применение этих сплавов в технике обусловлено возрастанием их прочности при температуре выше 1073 К благодаря наличию в них включений упорядоченной фазы [3,4].

Наиболее изученными сплавами с ГЦК-решеткой являются сплавы системы Cu–Au. В зависимости от стехиометрии состава они могут упорядочиваться по типу либо $L1_2$, либо $L1_0$ [2].

Равновесная фазовая диаграмма сплавов Cu–Au с областями сосуществования фаз $L1_2$ и $L1_0$ впервые была получена в работе Шокли [5] на основе модели с четырьмя параметрами порядка. Авторы [6–8] в рамках равновесной термодинамики с учетом различных поправок пытались привести фазовую диаграмму в соответствие с экспериментом.

Однако в результате предварительной термической обработки образца сплава в нем могут реализоваться различные «долгоживущие» фазы, которые не являются термодинамически равновесными [9]. Подобные фазы наблюдались экспериментально в сплавах систем Ni–Mo [10] и Cu–Pt [11]. Имеются также определенные признаки упорядочения типа $L1_0$ в неравновесном сплаве CuAu_3 [12,13] и в напыленных полупроводниковых пленках $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ [14], тогда как неравновесное упорядочение CuAu_3 и полупроводниковой пленки – это упорядочение типа $L1_2$.

Целью данной работы является определение возможных однородных долгоживущих состояний и построение неравновесной фазовой диаграммы сплавов системы Cu–Au, а также анализ условий устойчивости и возможности реализации этих состояний в процессе упорядочения.

Постановка задачи

Кинетика упорядочения сплава CuAu_3 , основанная на модели с одним параметром порядка без учета возможности появления нескольких упорядоченных фаз, была исследована в [15]. Поскольку ГЦК-решетка вышеупомянутого сплава представима в виде четырех простых кубических подрешеток, сдвинутых друг относительно друга на половину диагонали грани [16, рис. 1], то для описания процесса упорядочения в подобного рода системе можно воспользоваться моделью Шокли [5], базирующейся на четырех параметрах порядка. Чтобы не усложнять рассмотрение, воспользуемся приближением ГБВ [1], когда корреляции в сплаве не учитываются. Так как для концентраций атомов сортов A (Au) и B (Cu) выполняется условие $c_A + c_B = 1$, можно положить $c_A = c$ (под концентрацией здесь и в дальнейшем понимается атомная концентрация), тогда концентрация атомов сорта B будет $c_B = 1 - c$. В качестве параметров, характеризующих дальний порядок, удобно взять априорные вероятности заполнения η_j узлов подрешетки j ($j = \overline{1,4}$) атомами сорта A : $\eta_j = N_j/N$, где $N_j = v_j N$ – число узлов одной подрешетки, N – число узлов всей кристаллической решетки, $v_j = 1/4$ – доля узлов одной подрешетки. В однородном неупорядоченном состоянии $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = c$. Тогда степень упорядочения сплава фактически определяется разностями $\delta_j = \eta_j - c$.

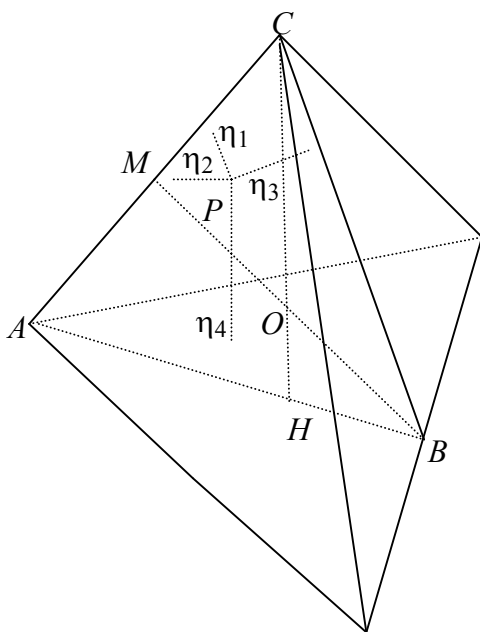


Рис. 1. Графическое представление условия (1)

здесь и в дальнейшем понимается атомная концентрация), тогда концентрация атомов сорта B будет $c_B = 1 - c$. В качестве параметров, характеризующих дальний порядок, удобно взять априорные вероятности заполнения η_j узлов подрешетки j ($j = \overline{1,4}$) атомами сорта A : $\eta_j = N_j/N$, где $N_j = v_j N$ – число узлов одной подрешетки, N – число узлов всей кристаллической решетки, $v_j = 1/4$ – доля узлов одной подрешетки. В однородном неупорядоченном состоянии $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = c$. Тогда степень упорядочения сплава фактически определяется разностями $\delta_j = \eta_j - c$.

Параметры порядка η_j не являются независимыми: их связывает закон сохранения компонента A (или компонента B) в сплаве:

$$\sum_{j=1}^4 v_j \eta_j = c. \quad (1)$$

Выражение для конфигурационной части свободной энергии, зависящей от степени упорядочения, в приближении ГБВ имеет вид

$$F_{\text{conf}} = \frac{1}{3} v z N w \sum_{j=1}^4 f_j(\eta_j), \quad (2)$$

где z – координационное число ГЦК-решетки в приближении ближайших соседей, $z = 12$; w – энергия смещения сплава [1];

$$f_j = -\frac{\eta_j^2}{2} + \frac{\theta}{4} \left[\eta_j \ln \eta_j + (1 - \eta_j) \ln (1 - \eta_j) \right] \quad (3)$$

– приведенная свободная энергия j -й подрешетки, $\theta = T/w$ – безразмерная температура, T – температура сплава в энергетических единицах (т.е. полагается, что постоянная Больцмана $k_B = 1$).

Используя наглядную интерпретацию, равенство (1) удобно представить в следующем виде: вероятностям η_j можно сопоставить длины перпендикуляров, опущенных из произвольной внутренней точки тетраэдра (с высотой, равной $4c$) на его грани (рис. 1). Симметрия ГЦК-решетки относительно перестановки подрешеток соответствует симметрии тетраэдра.

Состояниям упорядочения сплава соответствуют стационарные точки свободной энергии (2): минимумам – метастабильные фазы, наиболее глубокому минимуму – равновесное состояние упорядочения, седлам – так называемые виртуальные фазы, которые могут оказаться существенными в кинетике упорядочения [9–11, 15]. Задача, таким образом, сводится к нахождению условных экстремумов функции четырех переменных (2) при условии (1) и исследованию их устойчивости.

Определение долгоживущих состояний

Применение метода Лагранжа к задаче нахождения условных экстремумов функции (2) с условием (1) приводит к системе пяти уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^4 \eta_j = 4c, \\ 4\eta_j + \lambda = \theta \ln \frac{\eta_j}{1 - \eta_j}, \end{cases} \quad (4)$$

где λ – неопределенный множитель Лагранжа, $j = \overline{1, 4}$.

Как показано в [5], графическое решение системы (4) дает три точки пересечения (или максимально возможное количество отличных друг от друга корней), что приводит к равенству, как минимум, двух из четырех вероятностей η_j . Это означает, что стационарные точки свободной энергии (2) должны лежать на шести плоскостях симметрии тетраэдра. Одна из этих плоскостей (ABC) изображена на рис. 1.

Решения системы (4) получаются путем приравнивания друг другу вероятностей η_j , исключения λ из (4) путем вычитания одного уравнения из другого и подстановки условия (1):

а) стационарная точка O – центр тетраэдра на рис. 1 – соответствует однородному неупорядоченному состоянию, для которого

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = c; \quad (5)$$

б) стационарные точки с $\eta_i = \eta_j = \eta_k \neq \eta_l, i \neq j \neq k \neq l$ лежат на высотах тетраэдра (рис. 1) и соответствуют типу упорядочения $L1_2$. Поскольку все четыре высоты эквивалентны, то достаточно рассмотреть одну из них, например CH . Эта высота соответствует

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3; \quad \eta_4 = \eta_H, \quad (6)$$

где η_H в точках экстремума удовлетворяет условию

$$\eta_H - c = \frac{3}{16} \theta \ln \frac{(3 - 4c + \eta_H) \eta_H}{(4c - \eta_H)(1 - \eta_H)}, \quad (7)$$

которое следует из системы (4) с учетом (6);

в) стационарные точки $\eta_i = \eta_j \neq \eta_k = \eta_l, i \neq j \neq k \neq l$ отвечают состояниям упорядочения типа $L1_0$ и лежат на медианах тетраэдра (рис. 1). Из трех эквивалентных медиан достаточно рассмотреть одну, например BM :

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_M, \quad \eta_3 = \eta_4 = 2c - \eta_M. \quad (8)$$

Условие равновесия для $L1_0$ следует из системы (4) с учетом (8) и имеет вид

$$\eta_M - c = \frac{1}{8} \theta \ln \frac{\eta_M (1 - 2c + \eta_M)}{(1 - \eta_M)(2c - \eta_M)}. \quad (9)$$

Поскольку выражение для энергии (2) и условие (1) симметричны относительно концентрации $c = 1/2$, то в дальнейшем будет рассматриваться только интервал концентраций $0 < c < 1/2$.

Из выражений (7), (9) следует, что при $\theta < \theta_{II}$ (где θ_{II} – критическая температура, определенная ниже) на высоте CH кроме точки O существуют еще две стационарные точки I, II, асимметричные относительно O при $c \neq 1/2$, а на медиане при $\theta < \theta_s$, где

$$\theta_s = c(1 - c) \frac{z}{3} \quad (10)$$

– две симметричные относительно O точки III, IV, причем $\theta_s < \theta_{II}$ при $c < 1/2$ и $\theta_s = \theta_{II}$ при $c = 1/2$.

Температуру T_{II} нельзя найти в аналитическом виде, но можно оценить приближенно из условия максимума $\theta(\eta_H)$ в выражении (7):

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta_H} = 0. \quad (11)$$

Из выражений (7), (11) в приближении $\delta_H = \eta_H - c \ll 1$ следует, что

$$\delta_H^{\min} = \frac{9(1-2c)c(1-c)}{14[1-3c(1-c)]} \quad (12)$$

– минимальное значение параметра порядка δ_H фазы $L1_2$, достигаемое при ее перегреве, а температура T_{II} максимально возможного перегрева фазы $L1_2$ определяется соотношением

$$\theta_{II} = \theta_s/(1-\gamma), \quad (13)$$

где

$$\gamma = \frac{3(2c-1)^2}{28[1-3c(1-c)]}.$$

Так как $\delta_H \rightarrow 0$ при $c = 1/2$, то (13) – это асимптотика θ_{II} при $c \rightarrow 1/2$.

Далее анализируем устойчивость и физический смысл стационарных точек O, I, II, III, IV .

Устойчивость неупорядоченного состояния

Пусть система находится в полностью неупорядоченном состоянии, и в ней происходит малая флуктуация параметров $\delta_j, j = \overline{1,4}$. Тогда изменение свободной энергии системы с точностью до квадратичных по δ_j членов равно

$$\Delta F_{\text{conf}} = \frac{1}{3} v N_{zw} \sum_{i=1}^4 \frac{\partial^2 f_i}{\partial \eta_i^2} \delta_i^2 = \frac{1}{3} v N_{zw} \Delta \tau \sum_{i=1}^4 \delta_i^2,$$

где $\Delta \tau = (\theta - \theta_s)/\theta_s$.

При $\theta > \theta_s$ оказывается, что $\Delta F_{\text{conf}} > 0$ для любых отклонений δ , так что точка O (рис. 1) является локальным минимумом, а соответствующая ей неупорядоченная фаза – метастабильной.

При $\theta < \theta_s$ для любых отклонений δ имеем $\Delta F_{\text{conf}} < 0$. Это значит, что при $\theta < \theta_s$ неупорядоченный сплав должен начать упорядочиваться по всему объему, причем тип упорядочения в данной макроскопической области сплава определяется малыми начальными флуктуациями параметров порядка δ_j в этой области.

Устойчивость состояния $L1_0$

Пусть система вначале упорядочена по типу $L1_0$, где $\eta_1 = \eta_2 = \eta_M$, $\eta_3 = \eta_4 = 2c - \eta_M$. Зависимость $\eta_M(\theta)$ задается неявно выражением (9), для точки III $0 < \eta_M < c_A$, а для точки IV $c_A < \eta_M < 2c_A$.

Из топологических соображений следует, что при $\theta < \theta_s$ по обе стороны от максимума O на BM (рис. 1) должны лежать два минимума III, IV вдоль направления медианы. Таким образом, фаза $L1_0$ устойчива относительно изменения степени упорядочения η_M без изменения типа упорядочения $L1_0$.

Предположим, что в процессе упорядочения небольшая часть атомов A перешла с первой подрешетки на вторую [16]. При этом параметры порядка η_3, η_4 не изменятся, а η_1, η_2 получают приращения $\Delta\eta_2 = -\Delta\eta_1 > 0$. В результате этого процесса изменение свободной энергии с точностью до квадратичных по $\Delta\eta_j$ ($j = 1, 2$) слагаемых равно

$$\Delta F = \frac{1}{3} v N_{zw} \sum_{i=1}^4 \frac{\partial^2 f_i}{\partial \eta_i^2} \Delta \eta_i^2 = \frac{2}{3} v N_{zw} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} \Delta \eta_1^2,$$

где $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial \eta_2^2}$, поскольку на медиане $\eta_1 = \eta_2 = \eta_M$. Для обратного перехода с подрешетки 2 на подрешетку 1 выражение для ΔF будет таким же. Следовательно, возможность протекания процессов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$ зависит от знака второй производной:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial \eta_2^2} = -1 + \frac{\theta}{4\eta_M(1-\eta_M)}. \quad (14)$$

Если $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} < 0$, то состояние $L1_0$ неустойчиво относительно перехода $1 \rightarrow 2$

и накопления атомов сорта A на подрешетке 2 или относительно перехода $2 \rightarrow 1$ и накопления атомов A на подрешетке 1.

Возможность перехода атомов с подрешетки 3 на 4 (или наоборот) определяется аналогично второй производной вида:

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} = \frac{\partial^2 f_4}{\partial \eta_4^2} = -1 + \frac{\theta}{4(2c - \eta_M)(1 - 2c + \eta_M)}. \quad (15)$$

В критических точках должно выполняться условие (9) и должны обращаться в нуль вторые производные:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} = 0, \quad (16)$$

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} = 0. \quad (17)$$

Анализ знаков выражений (9), (14), (15) показывает, что при $0 < c < c_{cr}$ (где $c_{cr} \approx 0.41$) оба экстремума III, IV являются седлами. Состояние III, для которого $\eta_1 = \eta_2 < \eta_3 = \eta_4$, $\frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} < 0$ и $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} > 0$, неустойчиво относительно скопления атомов A на одной из подрешеток 3 и 4; аналогично состояние IV, для которого $\eta_1 = \eta_2 > \eta_3 = \eta_4$, $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} < 0$, $\frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} > 0$ оказывается неустойчивым относительно распределения атомов на подрешетках 1 и 2.

При $c_{cr} < c < 1/2$ существует промежуток температур $\theta_{M_2} < \theta < \theta_{M_1}$, внутри которого экстремумы на медианах являются минимумами. В этом промежутке фаза $L1_0$ оказывается метастабильной, а при стехиометрическом составе $c = 1/2$ она становится полностью термодинамически устойчивой.

Температура θ_{M_1} близка к θ_s , поэтому ее можно найти в приближении $\delta_M = \eta_M - c_A \ll 1$. Используя (9) и (16), (17), получаем:

$$\delta_M \approx \pm \frac{3c(1-3c+2c^2)}{2(1-3c+3c^2)} \quad (18)$$

– значение параметра порядка упорядоченной структуры $L1_0$ в критической точке, а также критическую температуру

$$\theta_{M_1} = \frac{4(1-3c+3c^2)}{7-24c(1-c)} \theta_s, \quad (19)$$

выше которой фаза $L1_0$ является нестабильной относительно бесконечно малых флуктуаций параметров порядка.

Для θ_{M_2} можно найти асимптотику при $c \rightarrow 1/2$. Так как при $c = 1/2$ имеем $\theta_{M_2} = 0$, то для этого достаточно подставить в (16) значение $\eta_M = 2c$ при $\theta = 0$ или $\eta_M = 0$ в выражение (17):

$$\theta_{M_2} = \frac{2}{3} c(1-2c)z. \quad (20)$$

При $1/2 < c < 1 - c_{cr}$ из симметрии свободной энергии относительно замены атомов $A \leftrightarrow B$ следует

$$\theta_{M_2} = \frac{2}{3} (1-c)(2c-1)z. \quad (21)$$

Таким образом, при $0 < \theta < \theta_s$ фаза $L1_0$ может возникать в процессе упорядочения неупорядоченного переохлажденного сплава даже за пределами областей стабильности $L1_0$ на равновесной фазовой диаграмме [5], но, не являясь при данной температуре и концентрации устойчивой, она должна затем превращаться в устойчивую фазу $L1_2$ ($AuCu_3$).

Устойчивость состояния $L1_2$

Предположим, что сплав находится в состоянии с упорядочением типа $L1_2$, когда $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = (4c - \eta_H)/3$, а $\eta_4 = \eta_H$. Зависимость η_H от приведенной температуры θ задается выражением (7). Как следует из (7), существуют две ветви $\eta_H(\theta)$: η_{H_I} и $\eta_{H_{II}}$, где $0 < \eta_{H_{II}} < \eta_{\min}$ и $\eta_{\min} < \eta_{H_I}$, $\eta_{H_I} < 1$, $\eta_{H_I} < 4c$, а η_{\min} определяется условием (11). Каждая из ветвей соответствует точке экстремума на высоте тетраэдра (рис. 1): $\eta_{H_{II}}$ – точке II, η_{H_I} – точке I, т.е. имеется три экстремума на высоте – I, II и точка O.

Изменение η_H соответствует сдвигу изображающей точки вдоль высоты CH на рис. 2, II. При $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ из топологических соображений следует, что по направлению от минимума O к точке C на рис. 2 должен лежать максимум II вдоль направления OC, а затем минимум I вдоль OC, поскольку в этом интервале температур $c < \eta_{H_{II}} < \eta_{H_I}$. Таким образом, в промежутке температур $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ точка II соответствует энергетическому барьеру для перехода из упорядоченного состояния I в неупорядоченное состояние O или наоборот. При $\theta < \theta_s$ точки I, II уже оказываются по разные стороны от центра O ($\eta_{H_{II}} < c < \eta_{H_I}$), а точка O становится максимумом, поэтому оба экстремума I, II должны быть минимумами вдоль направления высоты.

Устойчивость состояний I, II относительно сколь угодно малых изменений $\Delta\eta_1, \Delta\eta_2, \Delta\eta_3$ при условии $\Delta\eta_4 = 0$, т.е. перпендикулярно высоте CH (см. рис. 1), с точностью до квадратичных членов по $\Delta\eta_j$ (где $j = 1, 2, 3$) определяется изменением свободной энергии, равным

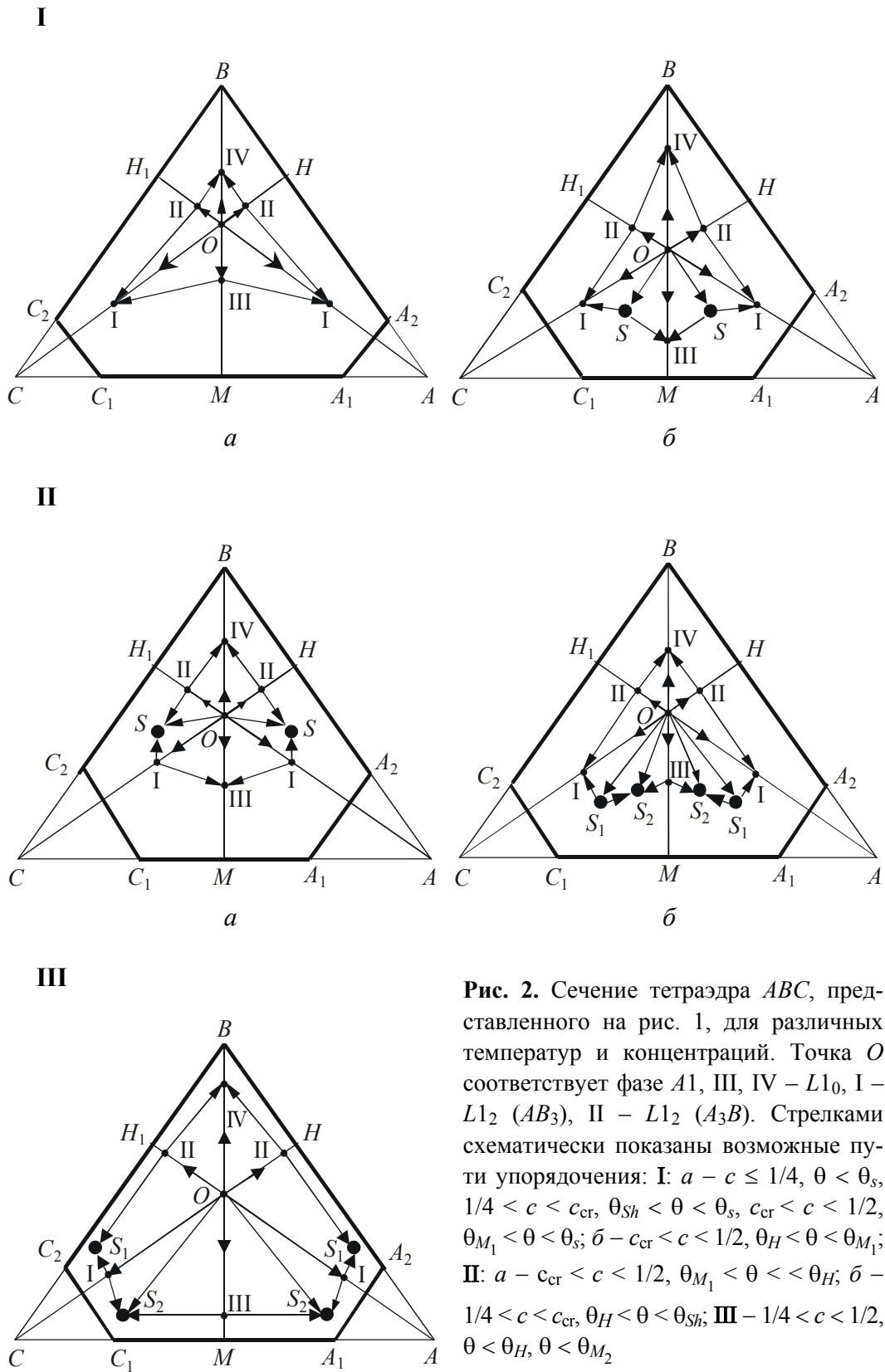
$$\Delta F = \frac{1}{3} vNz\omega \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 f_i}{\partial \eta_i^2} \Delta \eta_i^2 = \frac{1}{3} vNz\omega \frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} \sum_{i=1}^3 \Delta \eta_i^2,$$

т.е. знаком второй производной

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial \eta_2^2} = \frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} = -1 + \frac{9\theta}{4(4c - \eta_H)(3 - 4c + \eta_H)}. \quad (22)$$

В критических точках θ_H должно выполняться условие (7) и обращаться в нуль вторая производная (22).

Анализ знаков выражений (7), (22) показывает, что при $c \leq 1/4$ состояние I является стабильным относительно бесконечно малых флуктуаций η_j ($j = \overline{1, 4}$) во всей области своего существования $0 < \theta < \theta_{II}$ (фактически флуктуационное изменение свободной энергии не должно превышать величину энергетического барьера II). При $1/4 < c < 1/2$ состояние I становится нестабильным в направлениях, ортогональных высоте CH при температуре ниже некоторой критической $\theta_H < \theta_s$. Состояние II становится нестабильным в направлениях, ортогональных высоте CH при $\theta < \theta_s$. При $c = 1/2$ точки I, II симметричны друг другу относительно центра O и нестабильны ($\theta_H = \theta_s = \theta_{II}$), что и следовало ожидать для стехиометрического состава конкурирующей



фазы $L1_0$. Асимптотика для θ_H при $c \rightarrow 1/2$ получается из условия $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} = 0$ и выражений (7), (22) в предположении $\delta_H \ll 1$, поскольку при $c = 1/2$ $\theta_H = \theta_s$, где температура θ_H определяется выражением

$$\theta_H = \frac{[1 - 6c(1 - c)]^2}{25 - 189c(1 - c) + 360c^2(1 - c)^2} \theta_s, \quad (23)$$

а величина

$$\delta_H = \frac{9c(1 - c)(1 - 2c)}{6c(1 - c) - 1} \quad (24)$$

– критическое значение параметра порядка при $\theta = \theta_H$.

Асимптотика θ_H для $c = 1/4$ и $\theta \rightarrow 0$ получается из (22), если положить в нем $\eta_H = 1$ и $\theta \rightarrow 0$, а результат приравнять нулю:

$$\theta_H = \frac{4}{27} (4c - 1)(1 - c)z. \quad (25)$$

Выражение для θ_H при $c \rightarrow 3/4$ получается из симметрии свободной энергии относительно замены Au на Cu [5]:

$$\theta_H = \frac{4}{27} (3 - 4c)cz. \quad (26)$$

Заключение

В отличие от работы [5], где на основе модели ГЦК-решетки с четырьмя подрешетками в приближении ГБВ были найдены области равновесия двух фаз сплавов системы Cu–Au, в настоящей работе на основе той же модели теоретически исследовано гистерезисное поведение сплавов Cu–Au при фазовых переходах $A1 \leftrightarrow L1_2$ и $L1_0 \leftrightarrow L1_2$ и построена неравновесная фазовая диаграмма (рис. 3). Здесь была получена только левая часть диаграммы (при $0 < c < 1/2$), правая часть, отвечающая $1/2 < c < 1$, следует из симметрии свободной энергии относительно замены c на $(1 - c)$.

Гистерезис фазового перехода $L1_2 \leftrightarrow A1$ для фазы $L1_2$ в стехиометрии AB_3 имеет место в температурном интервале $\theta_s < \theta < \theta_H$ при $0 < c < 1/2$, а в стехиометрии A_3B при $1/2 < c < 1$. Таким образом, фазу $L1_2$ можно перегреть не выше температуры θ_H .

Вследствие квазистационарности однородного неупорядоченного состояния $A1$ и медленного протекания процессов релаксации при низких температурах (т.е. при $\theta \ll \theta_s$) это состояние можно получить путем быстрой закалки и при температурах ниже θ_s . Пути его дальнейшего упорядочения схематически показаны на рис. 2. При $1/4 < c < 1/2$ физический смысл имеют только точки в пятиугольнике $C_1C_2BA_2A_1$, для которых $\eta_3 < 1$, $\eta_4 < 1$.

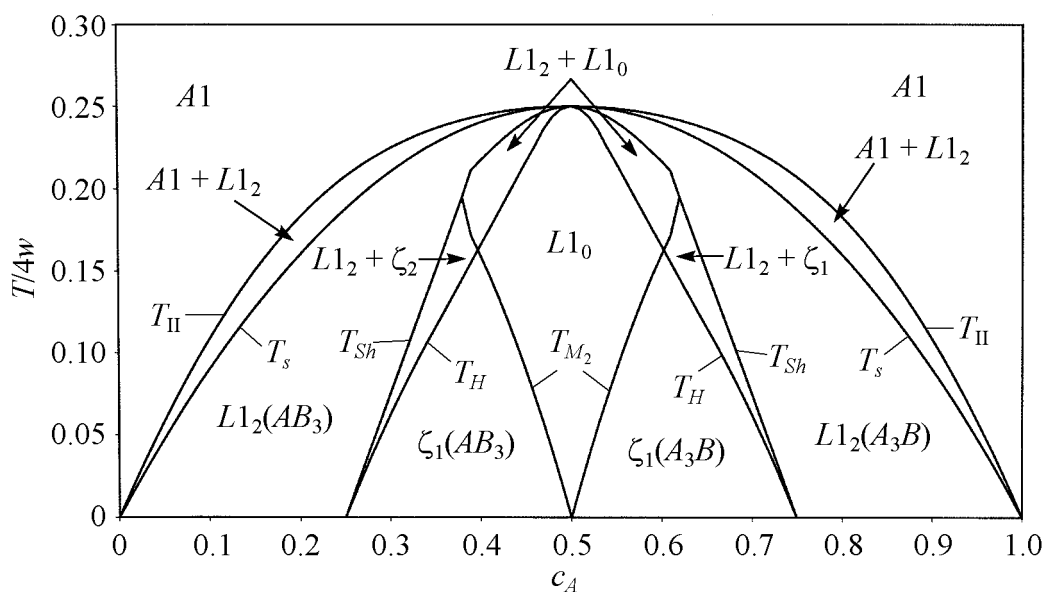


Рис. 3. Неравновесная фазовая диаграмма сплава Cu–Au, полученная из соображений устойчивости в рамках данной модели

Поскольку потенциальные барьеры между стационарной точкой O (фаза $A1$) и упорядоченными состояниями I ($L1_2(AB_3)$), II ($L1_2(A_3B)$), III, IV ($L1_0(AB)$) отсутствуют, то на начальном этапе упорядоченное состояние должно характеризоваться малым значением параметра порядка по всему объему образца. Как было указано в [16] (см. также соображения устойчивости в п. 3 настоящей работы), поскольку предпочтительного направления упорядочения из точки O нет, то упорядоченное состояние на ранних и промежуточных стадиях упорядочения является неоднородным.

Так как состояние $A1$ при $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ метастабильно, а при $\theta < \theta_s$ неустойчиво относительно любых сколь угодно малых флуктуаций параметров порядка η_j , $j = \overline{1,4}$, то при $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ следует ожидать упорядочения в многодоменное состояние $L1_2$ с доменами, отделенными друг от друга слоем неупорядоченной фазы $A1$, а при $\theta < \theta_s$ и одновременно $\theta > \theta_{M_1}$ и $\theta < \theta_{Sh}$ (см. рис. 3) – в многодоменное состояние с доменами, отделенными друг от друга антифазными границами (АФГ) (подобные состояния наблюдались, например, в [17]). Здесь θ_{Sh} – некоторая критическая температура, физический смысл которой будет выяснен ниже. Упорядочение в многодоменное состояние $L1_2$ с АФГ ниже температуры спиновального упорядочения θ_s подтверждает экспериментальные результаты работы [18].

Согласно рис. 2, I, a нестабильное состояние $L1_0$ (точка III), возникшее в результате упорядочения после закалки неупорядоченного состояния $A1$ в область температур $\theta < \theta_s$ при $c \leq 1/4$ или в области $\theta_{Sh} < \theta < \theta_s$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$ при $1/4 < c < 1/2$, должно в дальнейшем перейти в точку I, т.е. упорядочиться в структуру типа $L1_2$. Поскольку для одного из шести возможных антифаз-

ных доменов $L1_0$ (в данном случае III) существует два варианта упорядочения, то он может упорядочиться, как минимум, в два из четырех доменов $L1_2$, а оставшийся слой фазы $L1_0$ между ними соответственно перейдет в АФГ. Таким образом, существование нестабильного состояния $L1_0$ дает одно из возможных объяснений образованию АФГ.

В работе [15] состояние II считалось термодинамически стабильным, но не имеющим физического смысла. Нами было установлено, что оно соответствует не вполне упорядоченной фазе $L1_2$ стехиометрии A_3B , которая при $c < 1/2$ нестабильна, но может реализовываться как промежуточная фаза в процессе упорядочения (рис. 2).

На рис. 2, I, б; 2, II и 2, III, кроме точек I, II, III, IV, соответствующих фазам $L1_2$, $L1_0$ сплава Au–Cu, показаны также точки S , S_1 , S_2 . Точки S на рис. 2, I, б соответствуют энергетическим барьерам для перехода из минимумов I в минимум III. Точки S на рис. 2, II, а и S_1 на рис. 2, III – это минимумы в плоскости ABC , которые должны существовать между тремя максимумами I, II и O в той же плоскости. Точки S_2 на рис. 2, III – минимумы в сечении ABC между максимумами I, II и O. Существование точек S_1 , S_2 на рис. 2, II, б не так очевидно. Их появление можно обнаружить, рассматривая устойчивость вдоль ребер C_1C_2 и A_1A_2 . При $c_{cr} < c < 1 - c_{cr}$ ($c_{cr} = 0.41$) они существуют для температур $\theta < \theta_{M_1}$, а для концентраций $1/4 < c < c_{cr}$ и $1 - c_{cr} < c < 3/4$ – ниже некоторой температуры θ_{Sh} , аналитическое выражение которой при $c \rightarrow 1/4$ имеет вид

$$\theta_{Sh} = \frac{1}{6}(4c - 1)(1 - c)z, \quad (27)$$

а при $c \rightarrow 3/4$

$$\theta_{Sh} = \frac{1}{6}(3 - 4c)cz. \quad (28)$$

Шокли считал эти состояния модификацией фазы $L1_0$ и обозначил ζ_1 [5]. Однако, например, на рис. 2, I, б они сосуществуют с состояниями III, IV фазы $L1_0$, а значит, их не следует полностью отождествлять с этой фазой.

При $c_{cr} < c < 1/2$ и $\theta_H < \theta < \theta_{M_1}$ имеет место температурный гистерезис фазового перехода $L1_0 \rightarrow L1_2$ стехиометрии AB_3 , а при $1/2 < c < 1 - c_{cr}$ в той же области температур – перехода $L1_0 \rightarrow L1_2$ (для фазы A_3B). Однородный домен фазы $L1_2$ можно переохладить из области температур $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$ до температуры θ_H , ниже которой он переходит в состояние с тремя типами доменов $L1_0$ (см. рис. 1).

Аналогично однородный образец $L1_0$ можно перегреть из области температур $\theta_{M_2} < \theta < \theta_H$ до θ_{M_1} , после чего он переходит в двухдоменное состояние $L1_2$ (см. рис. 1, 2).

Выводы

1. На основе модели с четырьмя параметрами порядка в приближении ГБВ построена неравновесная фазовая диаграмма для сплавов с ГЦК-решеткой Cu–Au (см. рис. 3), качественно согласующаяся с равновесной фазовой диаграммой, полученной ранее Шокли [5].

2. В процессе упорядочения неупорядоченного сплава Cu–Au после его закалки установлена возможность реализации фаз, не являющихся устойчивыми в данной области концентрации. Например, фаза $L1_0$ может возникать при $c < 1/4$, когда устойчиво упорядоченное состояние $L1_2$ стехиометрии AB_3 , а неустойчивая фаза $L1_2$ стехиометрии A_3B может формироваться при $c < 1/2$, когда устойчива либо фаза $L1_0$, либо $L1_2$ (AB_3).

3. Показано, что возникновение неустойчивой промежуточной фазы $L1_0$ не является необходимым для образования устойчивой фазы $L1_2$, но эта промежуточная фаза играет существенную роль в формировании антифазных границ между доменами упорядоченной фазы $L1_2$.

1. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, Москва (1958).
2. F. Ducastelle, Cohesion and Structure, Vol. 3. Order and Phase Stability in Alloys, North-Holland, Amsterdam–Oxford–New-York–Tokyo (1991).
3. S.M. Copley, B.H. Kear, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 977 (1967).
4. M. Copley, B.H. Kear, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 984 (1967).
5. W. Shockley, J. Chem. Phys. **6**, 130 (1938).
6. Н.С. Голосов, Л.Я. Пудан, Г.С. Голосова, Л.Е. Попов, ФТТ **14**, 1494 (1972).
7. J. Cahn, R. Kikuchi, Acta metall. **27**, 1329 (1979).
8. A. Zunger, S.-H. Wei, A.A. Mbaye L.G. Ferreira, Acta metall. **36**, 2239 (1988).
9. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, Изв. вузов. Физика № 8, 40 (1976).
10. J.-P. Chevalier, W.M. Stobbs, Acta metall. **27**, 1197 (1979).
11. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, М.Д. Кондратьева, Г.П. Ревкевич, ФММ **31**, 661 (1971).
12. B.W. Batterman, J. Appl. Phys. **28**, 556 (1957).
13. Ph. C. Clapp, Phys. Rev. **B4**, 255 (1971).
14. M. Ishimaru, S. Matsumura, N. Kiwano, K. Oki, Phys. Rev. **B54**, 10814 (1996).
15. Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман, Металлофиз. новейшие технол. **19**, № 9, 3 (1997).
16. Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман, А.А. Субботин, К. В. Гуменник, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 427 (2005).
17. J.M. Sanchez, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, Phys. Rev. **B54**, 8958 (1996).
18. M. Sakai, D.E. Mikkola, Metal. Trans. **2**, 1635 (1971).

L.I. Stefanovich, A.A. Subbotin

NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF THE Cu–Au SYSTEM ALLOYS OF ARBITRARY STOICHIOMETRY

Within the framework of the four order parameters model the hysteretic behavior of the rapidly-quenched Cu–Au alloys in the Gorsky–Bragg–Williams (GBW) approximation is theoretically investigated. The nonequilibrium phase diagram of these alloys is derived. The appearance of the intermediate phase $L1_0$ is shown to be not necessary for the formation of the stable phase $L1_2$, but playing an important role in the formation of antiphase domain boundaries between domains of the phase $L1_2$.

Fig. 1. The graphic representation of condition (1)

Fig. 2. The section of tetrahedron ABC of Fig. 1 for different temperatures and concentrations. Point O corresponds to phase $A1$, III, IV – to $L1_0$, I – to $L1_2$ (AB_3), II – to $L1_2$ (A_3B). Possible ordering paths are schematically shown by arrows: **I:** $a - c \leq 1/4$, $\theta < \theta_s$, $1/4 < c < c_{cr}$, $\theta_{Sh} < \theta < \theta_s$, $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$; $\bar{b} - c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_H < \theta < \theta_{M_1}$; **II:** $a - c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_H$; $\bar{b} - 1/4 < c < c_{cr}$, $\theta_H < \theta < \theta_{Sh}$; **III** – $1/4 < c < 1/2$, $\theta < \theta_H$, $\theta < \theta_{M_2}$

Fig. 3. The nonequilibrium phase diagram of the Cu–Au alloy derived from stability considerations within the framework of the present model