

УДК 548.53

©1993

О КИНЕТИКЕ БЕЗДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МАРТЕНСИТНОГО ТИПА НА МЕЗОСКОПИЧЕСКОМ УРОВНЕ

Г.А.Мальгин

С помощью сформулированного ранее уравнения, описывающего на макроскопическом уровне кинетику фазового перехода мартенситно-упругого типа, проанализированы экспериментальные данные по температурному гистерезису (уширению и сужению) одиночных прослоек мартенсита. Найдено, что уравнение может служить также основой для анализа таких явлений, сопровождающих фазовые переходы мартенситного типа, как акустическая эмиссия, увеличение внутреннего трения, скачки поляризации в сегнетоэластиках. Оно позволяет установить связь между динамикой развития этих явлений и динамикой превращения. Универсальный характер уравнения обусловлен, как можно предполагать, тем, что на мезоскопическом уровне фазовые превращения рассматриваемого типа в кристаллах разной структуры контролируются одним и тем же микроскопическим (дислокационным) механизмом превращения.

Механизм фазовых превращений мартенситно-сдвигового типа является в настоящее время предметом интенсивных экспериментальных [1-8] и теоретических [9-14] исследований. Превращения такого типа характерны для широкого круга материалов, используемых или имеющих перспективу использования в технике: металлических сплавов с эффектом памяти формы, сегнетоэластиков, сверхпроводящих керамик, сегнетоэлектриков и др. Сейчас становится очевидным, что превращения указанного вида развиваются (одновременно или последовательно) на нескольких масштабных уровнях: решеточном, микроскопическом (дислокационном), мезоскопическом и, наконец, на макроскопическом, определяющем макросвойства испытывающего фазовый переход материала.

На решеточном уровне нестабильность исходной кристаллической структуры обусловлена (в случае металлических сплавов) возникновением сдвиговой неустойчивости решетки по некоторым выделенным направлениям [2,3,12] и нарастанием в ней тетрагональных искажений, в результате чего на поверхности кристалла возникает в ряде случаев характерная (твидовая) структура [2,3]. Переход из этого предмартенситного состояния на микроскопический уровень, т.е. на уровень возникновения зародышей новой фазы, является в настоящее время предметом детальных электронно-микроскопических исследований. Они показывают, что, например, в сплавах с эффектом памяти формы [5-7] возникновение зародышей мартенситной фазы связано с неустойчивостью решеточных дислокаций относительно расщепления на частичные дислокации Шокли с

образованием между ними полоски дефекта упаковки с иным, чем в исходной фазе, порядком укладки атомов [9,10,12].

Последующий рост зародышей и формирование пластинок мартенсита образуют мезоскопический уровень превращения. Как и на предшествующем уровне, процесс превращения здесь также контролируется дислокационным механизмом. Так, согласно наблюдениям [5,7,12], боковой рост (утолщение) прослоек мартенсита осуществляется механизмом поперечного скольжения винтовых участков дислокаций. Имеются также данные об активизации в процессе формирования прослоек дислокационно-полюсного механизма превращения [8]. Характерным для мезоскопического уровня является, очевидно, пространственный размер, превышающий среднее расстояние между дислокациями превращениями.

Особенностью фазовых переходов мартенситного типа является также то, что движение осуществляющих переход дислокаций происходит в большинстве случаев безактивационно. Поэтому при формулировке соответствующих кинетических уравнений для объема вновь образующейся фазы о кинетике процесса можно говорить лишь условно. В действительности речь должна идти о динамике и статике превращения [13], поскольку в рассматриваемом случае основную роль играет не время действия силы, а ее величина.

Кинетическое уравнение, учитывающее эту особенность фазовых переходов мартенситного типа, а также их автокаталитический характер, сформулировано в [14]. Несмотря на модельный вид, оно достаточно хорошо описывает эффекты псевдоупругости и памяти формы при мартенситных превращениях в металлических сплавах [14]. Ранее уравнение подобного типа использовалось для описания кинетики размытых фазовых переходов в сегнетоактивных материалах [15,16]. В настоящей работе (раздел 1) будет показано, что рассматриваемое уравнение описывает также процесс расширения и сужения одиночной мартенситной пластинки в ходе прямого и обратного мартенситных превращений. В разделах 2–4 продемонстрировано, как с помощью уравнения можно установить связь между динамикой превращения и динамикой таких явлений, сопровождающих фазовые переходы мартенситного типа, как акустическая эмиссия [17,18], рост внутреннего трения [19,20], скачки поляризации (скачки Баркгаузена) в сегнетоэластиках [21–24].

1. Кинетика бокового роста мартенситной пластинки

Сформулированное в [14] уравнение эволюции для объема V_M мартенситной фазы имеет вид

$$-\frac{dV_M}{dT} = B'V_M(V - V_M), \quad (1a)$$

где B' — коэффициент, определяющий скорость мартенситной реакции; V — объем кристалла; T — температура. Согласно (1a), кинетика термупругого превращения имеет автокаталитический характер с постепенным затуханием процесса по мере уменьшения свободного для превращения объема кристалла. Знак минус в левой части уравнения указывает, что количество мартенсита растет при снижении температуры.

Вводя вместо V_M объемную долю фазы $\varphi_M = V_M/V$, получаем

$$-\frac{d\varphi_M}{dT} = B\varphi_M(1 - \varphi_M), \quad (16)$$

где $B = B'V$. Интегрируя далее (16) при $B = B_0 = \text{const}$, находим температурную зависимость доли объема кристалла, занятого мартенситом

$$\varphi_M(T) = \left[1 + \epsilon^{B_0(T-T_0)}\right]^{-1}, \quad (2)$$

T_0 — постоянная интегрирования, определяющая характеристическую температуру превращения.

Выражение (2) описывает фазовое состояние кристалла в отсутствие приложенных к нему внешних сил (напряжений σ) и напряжений трения σ_f , препятствующих перемещению дислокаций превращения. С учетом этих напряжений характеристическая температура перехода изменяется в соответствии с соотношением [14]

$$\frac{T_0(\sigma^*) - T_0}{T_0} = \frac{m\delta_0\sigma^*}{\Delta H}, \quad (3)$$

$\sigma^* = \sigma \mp \sigma_f$; ΔH — теплота превращения; δ_0 — кристаллографический сдвиг, связанный с превращением; m — ориентационный фактор.

Подставляя (3) в (2), получаем температурную и силовую зависимость φ_M

$$\varphi_M(T, \sigma) = \left[1 + e^{B_0 T_0 \left(\frac{T-T_0}{T_0} - m \frac{\sigma \mp \sigma_f}{\sigma_M}\right)}\right]^{-1}, \quad (4)$$

где

$$\sigma_M = \Delta H / \delta_0.$$

В [14] при формулировке уравнения (1а) предполагалось, что оно должно описывать образование новой фазы на макроскопическом уровне, т.е. в масштабе, сопоставимом с размерами кристалла. Анализ данных по температурному гистерезису превращения для одиночной пластинки мартенсита [4] (рис. 1,а) показывает, что соотношения типа (2), (4) описывают также процесс превращения на мезоскопическом уровне (на уровне отдельной мартенситной прослойки).

На рис. 1,а по оси ординат отложена величина $\varphi_M = \Omega/\Omega_m$, где Ω — толщина прослойки при температуре T в отсутствие внешнего напряжения ($\sigma = 0$), $\Omega_m = 77.5$ мкм — равновесная ее ширина при данных условиях опыта. Результаты обработки данных рис. 1,а в координатах

$$\ln \frac{1 - \varphi_M}{\varphi_M} = B_0 \left[T - T_0 \pm m T_0 \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right], \quad (5)$$

соответствующих кинетике превращения (4), приведены на рис. 1,б. Видно, что при снижении температуры изменение толщины пластинки согласуется с этой кинетикой (прямая 1). При обратном превращении согласие значительно хуже (прямая 2). Отсутствие его обусловлено неравномерным (скачкообразным) характером движения межфазной границы при

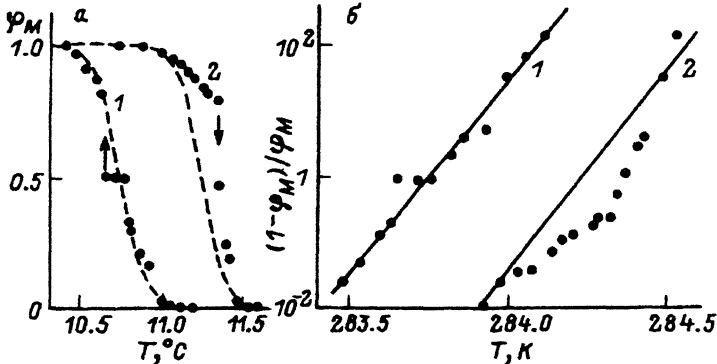


Рис. 1. Температурный гистерезис толщины мартенситной пластинки в сплаве Cu-Zn-Al [4] (а) и результаты обработки кривых гистерезиса в координатах (5) (б). 1 — охлаждение, 2 — нагрев.

обратном переходе вследствие задержки превращения на начальной стадии. Моменты скачков границ отмечены на рис. 1,а стрелками. Штриховые линии описывают плавные движения границ, согласно выражению (5), при $B_0^{-1} = 13.8 \text{ K}$, $T_0 = 11^\circ \text{ C}$, $m\sigma_f/\sigma_M = 2.2 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, приведенные на рис. 1 данные показывают, что кинетика бокового роста отдельной мартенситной прослойки подчиняется уравнению (4).

2. Акустическая эмиссия

Еще одним, хотя и косвенным, источником сведений о кинетике мартенситного превращения является сопровождающая его акустическая эмиссия (АЭ) [17,18]. Как показывают наблюдения, она связана с возникновением и исчезновением отдельных пластинок мартенсита [17], а также со скачками межфазных границ при расширении и сужении мартенситных прослоек [4] (рис. 1,а). Для установления связи между динамикой АЭ и динамикой мартенситного превращения существенным моментом является то, что полное время эмиссии звука Δt_E во время фазового перехода составляет постоянную долю от полного времени превращения t_M . Так, согласно наблюдениям [18], при фазовом переходе в сплаве Au-Cd относительное время АЭ равно $\Delta t_E/t_M \approx 10^{-3}$ независимо от состава сплава и скорости изменения температуры.

Поскольку $\Delta t_E/t_M \approx V_E/V_M$, где ΔV_E — доля объема мартенсита, формирование которой связано с эмиссией звука, то имеем $N_E \sim \Delta V_E$, где N_E — число звуковых импульсов, испущенных при образовании объема мартенсита ΔV_E . Следовательно, $N_E \sim V_M \sim \varphi_M$. Принимая далее во внимание, что суммарное число импульсов за время перехода равно N_Σ , получаем соотношение между количеством импульсов и степенью превращения

$$\frac{N_E}{N_\Sigma} = \varphi_M(T). \quad (6)$$

При акустических измерениях наряду с числом импульсов N_E определяется также скорость их эмиссии в единицу времени \dot{N}_E . В процессе превращения величина \dot{N}_E вначале растет, достигает максимума \dot{N}_{\max} ,

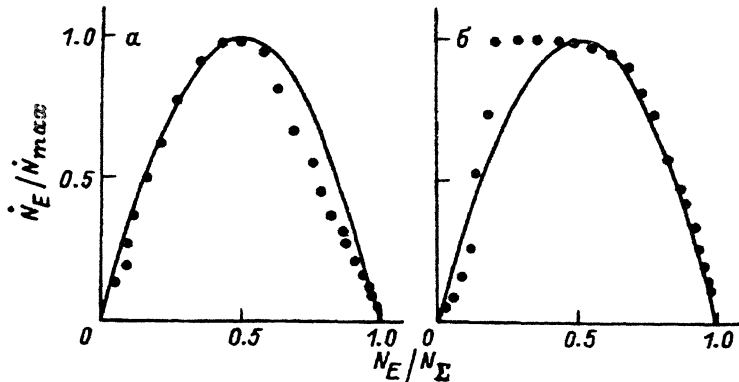


Рис. 2. Зависимость числа акустических сигналов в единицу времени \dot{N}_E от их полного числа N_E при прямом (а) и обратном (б) мартенситных переходах в сплаве Cu-Zn-Al [17].

Сплошные кривые проведены согласно (8).

а затем снижается практически до нуля [17]. Принимая во внимание, что при термоупругом превращении $\dot{N}_E = (dN_E/dT)\dot{T}$, получаем, нормируя \dot{N}_E относительно \dot{N}_{\max} ,

$$\frac{\dot{N}_E}{\dot{N}_{\max}} = g \frac{dN_E}{dT}. \quad (7)$$

Учитывая далее (6) и кинетику превращения (16), находим уравнение, описывающее динамику АЭ в процессе фазового превращения

$$\frac{\dot{N}_E}{\dot{N}_{\max}} = B_E \frac{N_E}{N_S} \left(1 - \frac{N_E}{N_S} \right). \quad (8)$$

Постоянные g и B_E определяют количественную связь АЭ с процессом превращения.

Таким образом, имея экспериментальные зависимости $\dot{N}_E/\dot{N}_{\max} = f_E(T)$ и $N_E/N_S = f_N(T)$, можно с помощью уравнения (8) установить, насколько они согласуются с динамикой превращения. На рис. 2, а, б приведены результаты обработки данных по акустической эмиссии в процессе прямого и обратного мартенситных переходов сплава Cu-Zn-Al (образец В2 [17]). Видно, что при прямом переходе хорошее согласие теории и эксперимента наблюдается на восходящем участке зависимости (8), а при обратном переходе — на нисходящем. При прямом превращении это соответствует начальной стадии образования мартенсита, а при обратном превращении — заключительной стадии его исчезновения. Несоответствие теории и эксперимента на промежуточных стадиях может быть обусловлено, как и в случае гистерезиса одиночной прослойки мартенсита (рис. 1, а), нерегулярностью процесса фазового перехода. Несмотря на это, не вызывает сомнения, что между динамикой АЭ и динамикой фазового превращения существует тесная связь.

3. Скачки поляризации

Аналогичная ситуация имеет место и в случае скачков поляризации (скачков Баркгаузена), наблюдаемых при фазовых переходах в сегнетоэластиках [21-24]. В [24] отмечается, что число скачков Баркгаузена N_B в процессе поляризации кристалла изменяется прямо пропорционально величине его поляризации P . Предполагая, что P пропорционально объему кристалла, подвергнутому поляризации, как и в предыдущем случае, имеем

$$\frac{N_B}{N_\Sigma} = \varphi_P(\sigma), \quad (9)$$

где N_Σ — суммарное число скачков по завершении процесса превращения, φ_P — относительная величина поляризации кристалла под действием механического напряжения σ .

Принимая далее во внимание соотношения (3) и (9), получаем уравнение, описывающее динамику развития скачков Баркгаузена в процессе поляризации кристалла

$$\frac{dN_B}{N_\Sigma d\sigma} = B_\sigma \frac{N_B}{N_\Sigma} \left(1 - \frac{N_B}{N_\Sigma} \right), \quad (10a)$$

B_σ — постоянная, определяющая количественную связь скачков с кинетикой превращения.

На рис. 3, а, б приведены результаты обработки в соответствии с (10a) зависимостей

$$dN_B/d\sigma = f_B(\sigma), \quad N_B/N_\Sigma = f_N(\sigma)$$

для кристаллов сегнетовой соли [21] и ортофосфата свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ [22]. Видно хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов. Видно также, что кривая $dN_B/d\sigma = f(N_B)$ на рис. 3, б выходит не из начала координат, а начинается с некоторого критического значения $N_B = N_0$. Уравнение (10a) принимает в этом случае вид

$$\frac{dN_B}{N_\Sigma d\sigma} = B_\sigma \frac{N_B - N_0}{N_\Sigma} \left(1 - \frac{N_B}{N_\Sigma} \right). \quad (10б)$$

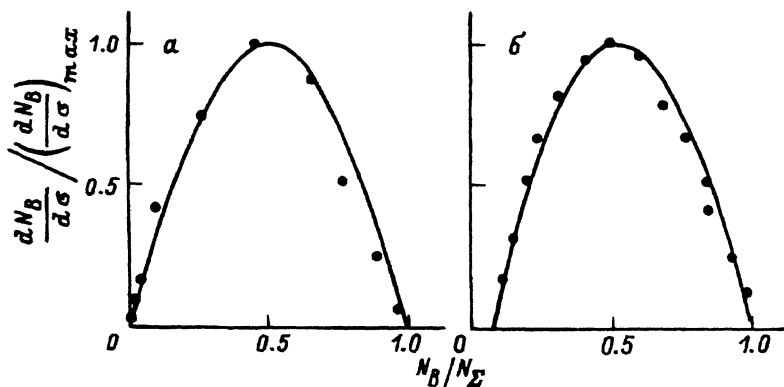


Рис. 3. Интенсивность скачков Баркгаузена при механическом нагружении кристаллов сегнетовой соли [2] (а) и $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ [22] (б) в зависимости от их суммарного числа.

Кривые построены в соответствии с выражениями (10a) и (10б).

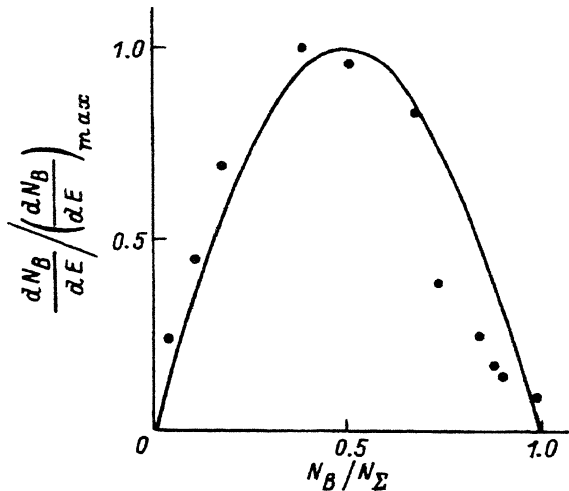


Рис. 4. Зависимость числа скачков поляризации от их полного количества при поляризации кристаллов триглицинсульфата электрическим полем [23].

Кривая проведена согласно [11].

Кривая на рисунке проведена в соответствии с этим уравнением.

В сегнетоэластиках действие механического напряжения на кристалл эквивалентно действию на него электрического поля. Учитывая это, можно ожидать, что скачки Баркгаузена при поляризации кристалла электрическим полем будут подчиняться уравнению, аналогичному (10а).

На рис. 4 приведены результаты обработки данных [23] по скачкам поляризации в кристаллах триглицинсульфата в соответствии с уравнением

$$\frac{dN_B}{N_\Sigma dE} = B_E \frac{N_B}{N_\Sigma} \left(1 - \frac{N_B}{N_\Sigma} \right), \quad (11)$$

где E — напряженность электрического поля, B_E — постоянная. Видно качественное соответствие теории и эксперимента.

Интересно также отметить, что относительный объем кристалла, поляризация которого связана со скачком Баркгаузена, составляет в сегнетовой соли $\approx 10^{-4}$ [21], а в триглицинсульфате $\approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ [23]. Эти значения близки к приведенному выше относительному объему $\Delta V_M / V_M \approx 10^{-3}$ мартенсита в сплаве Au-Cd [18], образование которого связано с эмиссией звука. Поскольку акустическая эмиссия и скачки поляризации вызваны образованием новых и расширением существующих зародышей фаз, то конечные значения «активных» объемов ΔV_E и ΔV_B обусловлены, очевидно, конечными размерами этих зародышей. Пропорциональность объемов ΔV_E и ΔV_B объему растущей фазы означает, что рост фазы происходит преимущественно за счет увеличения числа зародышей как в объеме кристалла, так и на границах сформировавшихся мартенситных прослоек. При толщине прослоек 1–10 мкм размеры зародышей и ширина активного слоя на межфазных границах должны быть величинами порядка 1–10 нм.

4. Внутреннее трение

Электронно-микроскопические наблюдения за образованием и ростом отдельных пластин мартенсита подтверждают существование на их границах переходного слоя указанной толщины [5–7]. Плотность дефектов

упаковки и окаймляющих их частичных дислокаций изменяется в этом слое от нуля до значения, достаточного, чтобы в результате наложения дефектов упаковки сформировать в исходной матрице более или менее однородное мартенситное состояние [7].

Наличие в кристалле в процессе фазового перехода избыточного числа подвижных дислокаций подтверждают также данные по измерению внутреннего трения в процессе фазового превращения [19,20]. Согласно [19], при изменении температуры с постоянной скоростью \dot{T} прирост внутреннего трения, связанного с фазовым переходом, равен

$$Q^{-1}(T) = \frac{1}{2} \frac{K \delta_0 \dot{T}}{\omega \sigma_0} \frac{d\varphi_M}{dT}, \quad (12)$$

где σ_0 — амплитуда колебаний, ω — их частота, K — упругая постоянная. Линейная зависимость декремента затухания Q^{-1} от \dot{T} и обратная его зависимость от σ_0 и ω подтверждаются опытом [19,20].

В процессе превращения относительный объем кристалла $\Delta\varphi_M$, в котором сосредоточены подвижные дислокации, увеличивается, как было отмечено выше, пропорционально степени превращения $\Delta\varphi_M = \beta\varphi_M$, где $\beta \approx 10^{-3}$. Учитывая это обстоятельство и принимая во внимание соотношение (12) и уравнение (16), получаем в общем случае следующую зависимость коэффициента внутреннего трения от степени превращения:

$$Q^{-1}(T) = Q_M^{-1}\varphi_M + Q_A^{-1}(1 - \varphi_M) + Q_0^{-1}\varphi_M(1 - \varphi_M). \quad (13)$$

Она включает в себя вклад в Q^{-1} от фона внутреннего трения, связанного с рассеянием энергии колебаний в мартенсите Q_M^{-1} и аустените Q_A^{-1} . Рассеяние энергии, обусловленное собственно превращением, определяется последним слагаемым в (13)

$$Q_0^{-1} = \frac{1}{2} \frac{K \delta_0 \dot{T}}{\omega \sigma_0} \beta B_0. \quad (14)$$

Кривые на рис. 5 иллюстрируют результаты расчета, согласно (13), коэффициента Q^{-1} при прямом (1) и обратном (2) фазовых переходах. При расчете было принято, что температурная зависимость φ_M определяется выражением (4) ($\sigma = 0$, $B_0 T_0 = 10^2$, $m\sigma_f/\sigma_M = 10^{-2}$). Значения остальных параметров соответственно равны $Q_A^{-1} = 0.1Q_M^{-1}$, $Q_0^{-1} = 16Q_M^{-1}$. Штриховая линия на рис. 5 отмечает фоновое значение Q^{-1} при $Q_0^{-1} = 0$.

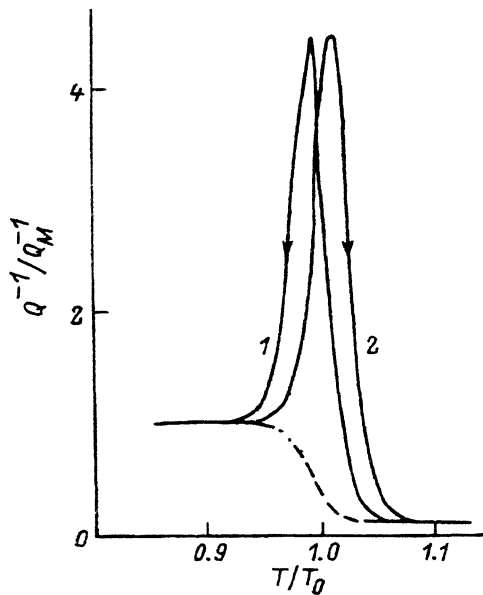
Зависимости (рис. 5) находятся в хорошем согласии с характером кривых $Q^{-1}(T)$ при прямом и обратном мартенситных переходах в металлических сплавах [19,20]. На рис. 6,а показана температурная зависимость коэффициента внутреннего трения в сплаве Au-Cd [20], из которого вычтена фоновая составляющая

$$Q^{-1}(T) = Q_0^{-1}\varphi_M(1 - \varphi_M). \quad (15)$$

Вводя обозначение $R(T) = Q^{-1}/Q_{\max}^{-1}$, где $Q_{\max}^{-1} = (1/4)Q_0^{-1}$, получаем, принимая во внимание (4) и (15), что в координатах

$$\ln \frac{1 \mp \sqrt{1-R}}{1 \pm \sqrt{1-R}} \sim T \quad (16)$$

Рис. 5. Температурные зависимости внутреннего трения при прямом (1) и обратном (2) мартенситных превращениях согласно уравнению (13).



температурная зависимость Q^{-1} должна иметь прямолинейный вид. Приведенные на рис. 6,б результаты обработки данных рис. 6,а подтверждают, что это действительно имеет место.

Таким образом, результаты работы показывают, что кинетическое уравнение для объема мартенситной фазы типа (1) хорошо описывает ее образование не только на макроскопическом, но и на мезоскопическом уровне, т.е. в масштабе, сопоставимом с размерами отдельных мартенситных прослоек. Оно позволяет установить количественную связь ме-

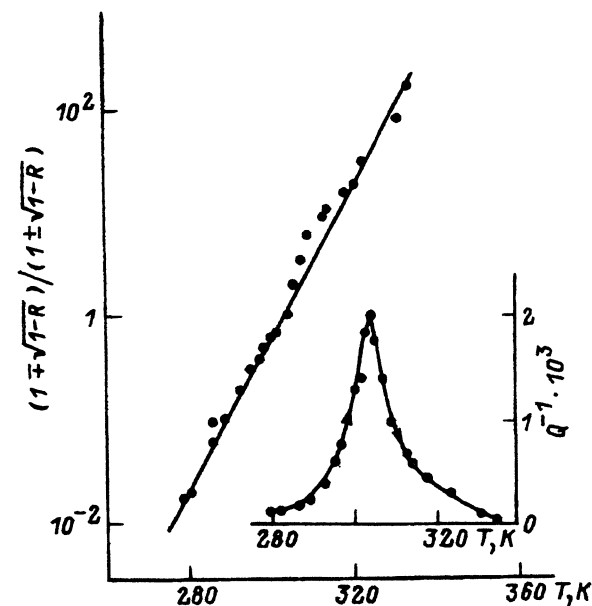


Рис. 6. Температурная зависимость внутреннего трения в сплаве Au-Cd [20] и ее обработка в координатах (16) (вставка).

жду кинетикой превращения и динамикой таких явлений, его сопровождающих, как акустическая эмиссия, увеличение внутреннего трения, скачки поляризации в сегнетоэластиках. Универсальный характер уравнения, как можно предполагать, связан с тем, что на мезоскопическом уровне фазовые превращения рассматриваемого типа в кристаллах разной структуры контролируются одним и тем же микроскопическим (дислокационным) механизмом превращения. С точки зрения теории размытых фазовых переходов [15,16], это означает, что формирование устойчивых зародышей новой фазы связано с дислокациями превращения.

Список литературы

- [1] Waymen C.M. Martensitic transformations. Proc. ICOMAT-89. Materials Science Forum. 1990. V. 56-58. P. 1-32.
- [2] Shapiro S.M. // Ibid. P. 33-44.
- [3] Muto S., Takeda S., Oshima R., Fujita F.E. // Ibid. P. 45-50.
- [4] Amengual A., Lovey F.C., Segui G., Torra V. // Ibid. P. 523-528.
- [5] Fujita J., Ueda S. // Acta Met. 1972. V. 20. N 5. P. 759-767.
- [6] Hayzelden C.C., Chattopadhyaya K., Barry J.C., Cantor B. // Phil. Mag. 1991. V. 63A. N 3. P. 461-470.
- [7] Inagaki H. // Zs. Metallk. 1992. V. 83. N 2. P. 97-104.
- [8] Hoshino Y., Nakamura S., Ishikawa N., Sato A. Martensitic transformations. Proc. ICOMAT-89. Materials Science Forum. 1990. V. 56-58. P. 643-648.
- [9] Christian J.W. // J. de Phys. 1974. V. 35. C-7. P. 65-76.
- [10] Olson G.B., Cohen M. // Metal. Trans. 1976. V. 7A. N 12. P. 1915-1923.
- [11] Ройтбурд А.А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3051-3054.
- [12] Mendelson S. // Mater. Sci. Eng. 1986. V. 81. N 1/2. P. 107-126.
- [13] Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.
- [14] Малыгин Г.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 1. С. 127-137.
- [15] Ролов В.Н. Размытые фазовые переходы. Рига: Зинатне, 1972. 311 с.
- [16] Юркевич В.Э. Физика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1988. 318 с.
- [17] Maeder D., Ryser P., Sanderson B. et al. // J. de Phys. 1982. V. 43. C-4. P. 609-614.
- [18] Baram J., Rosen M. // Acta Met. 1982. V. 30. N 3. P. 655-662.
- [19] Bidaux J.E., Gremand G., Benoit W. // Proc. Int. Cont. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids. Materials Science Forum. 1993. V. 119-121. P. 299-304.
- [20] Wang Y., Shen H., Xu Z. et al. // J. de Phys. 1981. V. 42. C-5. P. 1049-1054.
- [21] Рудяк В.М., Шувалов Л.А., Камаев В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 6. С. 943-947.
- [22] Рудяк В.М. // Ibid. 1984. Т. 48. № 6. С. 1042-1056.
- [23] Рудяк В.М., Камаев В.Е. // Ibid. 1965. Т. 29. № 6. С. 937-942.
- [24] Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986. 248 с.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
10 июня 1993 г.