

# Синергетика мартенситных структур в кристаллах с памятью формы

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2000 г.)

Теоретически обсуждается кинетический механизм образования пространственно-неоднородных мартенситных структур в сплавах с памятью формы. С синергетической точки зрения формирование таких структур есть результат процесса самоорганизации элементарных объемов превращения, связанных с движением дислокаций превращения вдоль межфазных границ. В отличие от чисто термодинамического подхода, основанного на теории фазовых превращений Гинзбурга–Ландау, кинетический подход позволяет установить правильный физический масштаб явления и влияние на параметры перехода структурных факторов.

Как показывают многочисленные опыты [1–5], в процессе термоупругого структурного превращения в сплавах с памятью формы образуется регулярная пространственно-неоднородная мартенситная структура, состоящая из мартенситных пластинок-ламелей. По мере снижения температуры число и размеры пластинок изменяются, пока весь кристалл не перейдет в мартенситное состояние.

К настоящему времени предпринято несколько попыток описать формирование пространственно-неоднородных мартенситных структур на основе теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау (Г–Л) [6–10]. Так, в [6] рассматривалось образование предмартенситных (“твидовых”) структур. Формированию мартенситных структур посвящены работы [7–10].

Образование “твидовых” структур при температурах выше критической (когда в кристалле формируется полномасштабная мартенситная структура) связано с возникновением зародышей мартенсита в результате гетерофазных флуктуаций. На это указывает малый масштаб пространственных модуляций деформации решетки (порядка 5–20 nm [11]) и достаточно хорошее соответствие результатов расчета [6], основанного на теории Г–Л, опыту.

Попытки применить теорию Г–Л для анализа формирования пространственно-неоднородных мартенситных структур при полномасштабном мартенситном превращении пока нельзя считать успешными. Как размеры (толщина) формирующихся мартенситных пластинок порядка 1–10 μm, так и гетерогенный механизм их образования, а также сильное влияние на параметры перехода различных структурных факторов не получили объяснения в рамках чисто термодинамического подхода к вопросу.

Причина неэффективности такого подхода для анализа мартенситных структур состоит в том, что они представляют собой неравновесные гетерофазные образования — продукт перехода решетки из одного структурного состояния в другое. Такой переход осуществляется неоднородно по объему кристалла с образованием большого числа межфазных границ, взаимодействующих с

различными дефектами в кристалле, ограничивающими подвижность границ и вызывающими размытие перехода по температуре [12,13]. Формирующиеся мартенситные структуры являются кинетическими образованиями, находящимися в квазистатическом равновесии с действующей на межфазные границы термодинамической силой и силой взаимодействия границ с дефектами решетки. На неклассический механизм образования мартенситных структур при термоупругих мартенситных превращениях обращалось внимание в [14].

В настоящей работе развита кинетическая теория формирования мартенситных структур в реальных кристаллах. В первом разделе сформулировано кинетическое уравнение для объемной доли мартенситной фазы. Во втором разделе с помощью этого уравнения проанализирована эволюция пространственно-неоднородных мартенситных структур по мере снижения температуры в процессе перехода. В третьем разделе проведено количественное сопоставление кинетического механизма с результатами опытов. Рассмотрение не претендует на решение всех связанных с формированием мартенситных структур вопросов. Цель его состоит в том, чтобы обозначить существующие здесь проблемы и их возможное решение.

## 1. Кинетическое уравнение

Согласно кинетическому подходу формирование мартенситных структур — это процесс самоорганизации элементарных объемов превращения. Поскольку превращение осуществляется за счет движения дислокаций превращения (мартенситных ступенек атомных размеров на межфазных границах [15,16]), то можно написать следующее выражение для относительного объема мартенситной фазы:  $\varphi = h\rho\lambda$ , где  $\rho$  — плотность дислокаций превращения, пересекающих единицу площади,  $h$  — высота ступеньки,  $\lambda$  — свободный пробег дислокации превращения между препятствиями. Таким образом, элементарный объем превращения, приходящийся на единицу длины дислокации, равен  $ah\lambda$ , где  $a$  — параметр решетки.

Дислокации превращения, как и обычные решеточные дислокации [17,18], могут генерироваться источниками внутри или на поверхности кристалла. Они способны размножаться, аннигилировать и диффундировать. Не рассматривая эти процессы на микроскопическом уровне, запишем уравнение эволюции для плотности дислокаций превращения в виде следующего феноменологического уравнения:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = n_0 v v + \frac{v}{\lambda_m} \rho_1 - h_a v \rho_1 \rho_2 + \lambda_D^2 v \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $v$  — скорость дислокаций,  $n_0$  — объемная плотность источников (стоков) дислокаций превращения,  $h_a$ ,  $\lambda_m$  и  $\lambda_D$  — характерные расстояния соответственно аннигиляции мартенситных и аустенитных ступенек, размножения дислокаций и диффузии дислокаций при их взаимодействии с дефектами решетки,  $t$  — время,  $x$  — координата в направлении, перпендикулярном габитусной плоскости мартенсита,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — соответственно плотности мартенситных и аустенитных дислокаций (ступенек) превращения на межфазных границах.

Термодинамическая вероятность (интенсивность процессов генерации дислокаций  $n_0 > 0$ ) или их исчезновения на стоках ( $n_0 < 0$ ) определяются выражением [12,13]

$$w(T) = [1 + \exp(\Delta U_{12}/kT)]^{-1}, \quad (2a)$$

где  $\Delta U_{12} = \omega \Delta u$ ,  $\omega = h \lambda^2$  — элементарный объем превращения,  $T$  — температура,

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \xi \sigma \quad (2b)$$

— изменение внутренней энергии единицы объема кристалла при структурном переходе,  $q$  — теплота перехода,  $\xi$  — спонтанная сдвиговая деформация решетки, связанная с превращением,  $\sigma$  — касательное напряжение при одноосном нагружении кристалла,  $k$  — постоянная Больцмана.

Подставляя в уравнение (1)  $\varphi_1 = \varphi = h \rho_1 \lambda$ ,  $\varphi_2 = 1 - \varphi = h \rho_2 \lambda$ , получим после преобразований кинетическое уравнение для объемной плотности мартенситной фазы

$$\tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} = k_0 w + k_m \varphi - k_a \varphi (1 - \varphi) + \lambda_D^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где  $k_0 = h \lambda^2 n_0$ ,  $k_m = \lambda / \lambda_m$ ,  $k_a = h_a / h$  — коэффициенты, определяющие интенсивность соответствующих процессов,  $\tau = \lambda / v$  — характерное время.

Интерес представляет анализ статических ( $\partial \varphi / \partial t = 0$ ) решений уравнения (3). Для этого удобнее записать его в безразмерном виде

$$2 \frac{d^2 \varphi}{dX^2} = -(\psi_0 + 2\psi_m \varphi + 3\varphi^2), \quad (4a)$$

где введены обозначения

$$X = \frac{x}{\Lambda_0}, \quad \Lambda_0 = \left( \frac{3\lambda_D^2}{2k_a} \right)^{1/2},$$

$$\psi_0(T) = \frac{3k_0}{k_a} w(T), \quad \psi_m = \frac{3}{2} \left( \frac{k_m}{k_a} - 1 \right). \quad (4b)$$

Интегрируя (4a) при граничном условии для протяженного кристалла

$$\left. \frac{d\varphi}{dX} \right|_{\varphi=1} = 0, \quad (5)$$

предполагающем однородную мартенситную структуру при завершении перехода, получим уравнение

$$\left( \frac{d\varphi}{dX} \right)^2 = \Phi(\varphi) = (1 - \varphi) \times \left[ (1 + \psi_0 + \psi_m) + (1 + \psi_m)\varphi + \varphi^2 \right]. \quad (6)$$

Его решения определяют вид формирующихся в процессе перехода мартенситных структур.

## 2. Мартенситные структуры

Общим решением уравнения (6) является эллиптический интеграл первого рода

$$\mu^{-1} F(\theta, k) = \int_{\varphi}^{\varphi_n} \frac{d\varphi}{\sqrt{\Phi(\varphi)}} = \frac{x}{\Lambda_0}. \quad (7)$$

Форма частных решений интеграла (7) зависит от величины и соотношения параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  (4b), определяющих величину коэффициента  $\mu$  и модуль  $k$  эллиптического интеграла, а также величину и знак корней  $\varphi_n$  кубического уравнения  $\Phi(\varphi) = 0$ ,

$$\varphi_1 = 1,$$

$$\varphi_{2,3} = \frac{1}{2} \left[ -(1 + \psi_m) \pm \sqrt{(1 - \psi_m)^2 - 4(1 + \psi_0)} \right]. \quad (8)$$

Согласно обозначениям (4b), величина параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  зависит от величины и соотношения коэффициентов  $k_0$ ,  $k_m$  и  $k_a$  и температуры.

На рис. 1 показаны области параметров  $A, B, C$  существования различных решений интеграла (7). Анализ показывает, что при  $(1 - \psi_m)^2 < 4(1 + \psi_0)$  (кривая I-I) уравнение  $\Phi(\varphi) = 0$  имеет один корень  $\varphi_1 = 1$ . Интеграл (7) описывает в этом случае пространственно-периодическую мартенситную структуру

$$\frac{x}{\Lambda} = \frac{1}{4} \frac{F(\theta, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad \Lambda = 4\mu^{-1} F\left(\frac{\pi}{2}, k\right) \Lambda_0 \quad (9a)$$

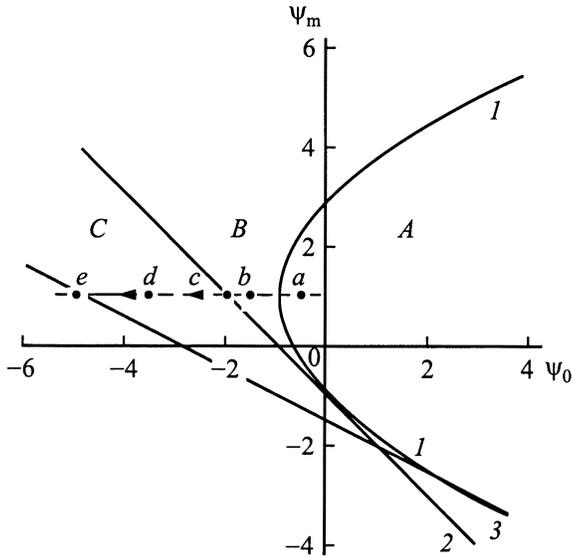
с периодом  $\Lambda$  и шириной мартенситных пластинок (рис. 2, a)

$$\Delta \Lambda_M = \frac{\Lambda}{2} \frac{F(\theta_M, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad (9b)$$

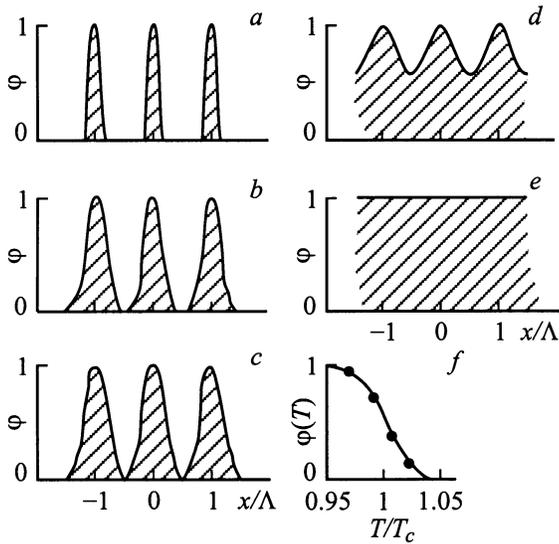
где  $\cos \theta_M = \cos \theta|_{\varphi=0}$ ,

$$\cos \theta = \frac{\mu^2 - 1 + \varphi}{\mu^2 + 1 - \varphi}, \quad k^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{3 + \psi_m}{\mu^2},$$

$$\mu^2 = (3 + 2\psi_m + \psi_0)^{1/2}. \quad (9c)$$



**Рис. 1.** Области A, B, C параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  существования различных видов мартенситных структур.



**Рис. 2.** Виды мартенситных структур при температурах  $T/T_c$ . 1.022 (a), 1.008 (b), 1.004 (c), 0.992 (d) и 0.96 (e) — зависимость объемной плотности мартенситной фазы от температуры (f).

В области параметров, обозначенной буквой A (рис. 1), ширина мартенситных пластинок изменяется от 0 до  $\Lambda/2$ .

Вне области A уравнение  $\Phi(\varphi) = 0$  имеет три действительных корня  $\psi_3 < \psi_2 < \psi_1$ . Интеграл (7) определяет в этом случае мартенситную структуру

$$\frac{x}{\Lambda} = \frac{1}{2} \frac{F(\theta, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad \Lambda = \frac{4\Lambda_0}{\sqrt{1-\varphi_3}} F\left(\frac{\pi}{2}, k\right),$$

$$\sin \theta = \left(\frac{1-\varphi}{1-\varphi_2}\right)^{1/2}, \quad k = \left(\frac{1-\varphi_2}{1-\varphi_3}\right)^{1/2}. \quad (10a)$$

При выполнении условия  $\psi_m > -(1 + \psi_0)$  (прямая 2 на рис. 1) оба корня  $\psi_2$  и  $\psi_3$  отрицательны. Прямая 2 ограничивает область параметров B, в пределах которой ширина мартенситных пластинок

$$\Delta\Lambda_M = \Lambda \frac{F(\theta_M, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad \sin \theta_M = \frac{1}{\sqrt{\varphi_2}} \quad (10b)$$

изменяется от  $\Lambda/2$  до  $\Lambda$  (рис.2, b). Точке d пересечения пунктирной горизонтальной линии (см. далее) с прямой 2 соответствует гетерофазная структура, состоящая наполовину из мартенсита, наполовину из аустенита (рис. 2, c). Наконец, при условии  $\psi_m > -(3 + \psi_0)/2$  (прямая 3 на рис. 1) имеется область параметров C, когда мартенситная структура становится почти однородной (рис. 2, d). При параметрах, соответствующих прямой 3, мартенситная структура приобретает гомогенный характер (рис. 2, e).

Пунктирная прямая на рис. 1 демонстрирует траекторию изменения параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  (4b) при  $k_0/k_a = -3$  и  $k_m/k_a = 5/3$ . Стрелки указывают направление их изменения по мере снижения температуры. Буквами a, b, c, d, e отмечены точки на траектории, соответствующие мартенситным структурам на рис. 2, a–e. Объемная доля мартенсита  $\varphi(T)$  в каждой структуре равна отношению заштрихованной площади к полной площади одного периода структуры,  $\varphi(T) = \Delta\Lambda_M(T)/2\Lambda(T)$ . Кривая на рис. 2, f демонстрирует температурную зависимость  $w(T) \equiv \varphi(T)$  при  $\sigma = 0$  согласно теории размытых мартенситных переходов (2). Отдельными точками показаны значения  $\varphi(T)$  для мартенситных структур на рис. 2, a–e. Видно, что они хорошо укладываются на кривую.

В заключение раздела приведем оценку размеров мартенситных пластинок  $\Delta\Lambda_M$  и средних расстояний между ними  $\Lambda$ . Согласно обозначениям (4b), эти размеры определяются характерным масштабом  $\Lambda_0 \approx \lambda_D$ , где  $\lambda_D \approx (h\lambda)^{1/2}$  — среднее расстояние диффузии мартенситных ступенек высотой  $h$  при их пробеге  $\lambda$  между препятствиями вдоль межфазной границы. При  $h = 10 \text{ nm}$  и  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  имеем  $\lambda_D = 1 \mu\text{m}$ ,  $\Delta\Lambda_M \approx \Lambda \approx 1-10 \mu\text{m}$ , т.е. значения, близкие к экспериментально наблюдаемым.

### 3. Сравнение с экспериментом

Очевидно, что при размытом мартенситном переходе (2) [12,13] характеристическая температура  $T_c$  соответствует моменту перехода, когда гетерофазная структура наполовину состоит из мартенсита, а наполовину из аустенита, т.е. при  $\Delta u = 0$ . Такая ситуация имеет место, когда второй корень уравнения  $\Phi(\varphi) = 0$  обращается в нуль, т.е. когда прямая 2 (рис. 1) пересекает пунктирную линию. Точке пересечения соответствует равенство  $|\psi_0(T_c(s))| = 1 + \psi_m(s)$ , где  $T_c(s)$  — зависящая от структурного фактора  $s$  характеристическая температура перехода. Принимая во внимание обозначения (4b) и

выражение для температурной зависимости  $w(T)$  (2) при  $\sigma = 0$ , где  $T_{c0}$  — критическая температура в отсутствии влияния структурного фактора, получаем для характеристической температуры выражение

$$T_c(s) = T_{c0} \left[ 1 + B^{-1} \ln \left( \frac{3|k_0|}{(1 + \psi_m(s))k_a} - 1 \right) \right],$$

$$B = \frac{\omega q}{kT_c}. \quad (11)$$

В качестве структурного фактора рассмотрим влияние размера зерен в поликристаллических образцах на  $T_c$ . В [19] найдено, что при малых размерах зерен характеристическая температура приблизительно логарифмически возрастает с ростом размера зерна. При достаточно больших размерах зерен зависимость достигает насыщения.

Влияние зерен на характеристическую температуру превращения может быть связано с тем, что границы зерен являются барьерами для дислокаций превращения, ограничивающими длину их свободного пробега, в результате чего величина параметра  $\psi_m$  (4b) становится зависящей от величины зерна  $d$ ,

$$\psi_m(d) = \frac{3}{2} \left( \frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda}{d} - \frac{1}{3}k_a \right). \quad (12)$$

Подставляя это выражение в формулу (11), получаем зависимость характеристической температуры от размера зерна, подобную наблюдаемой на сплаве Fe–31Ni [19]

$$T_c(d) = T_{c0} \left[ 1 + B^{-1} \ln \left( \frac{A}{1 + d_m/d} - 1 \right) \right],$$

$$A = \frac{6|k_0|}{3\lambda/\lambda_m - k_a}, \quad d_m = \frac{3\lambda}{3\lambda/\lambda_m - k_a}. \quad (13)$$

Для количественного сопоставления формулы (13) с экспериментом [19] удобнее рассмотреть относительное изменение характеристической температуры с ростом величины зерна

$$\frac{T_{c0} - T_c(d)}{T_{c0}} = -B^{-1} \ln \left( \frac{1}{A-1} \left( \frac{A}{1 + d_m/d} - 1 \right) \right)$$

$$\approx B^{-1} \left( \ln \frac{A-1}{A} - \ln \frac{d}{d_m} \right). \quad (14)$$

Второе соотношение (14) получено в предположении  $Ad_m/d \gg 1$ . Из рис. 3 видно, что экспериментальные точки для исследованного в [19] сплава согласуются с этим соотношением, что позволяет определить неизвестные параметры  $B \approx 20$ ,  $d_m \approx 47 \mu\text{m}$ ,  $A \approx 20$ .

В [20] обнаружено существование размерного эффекта при термоупругом мартенситном превращении в сплаве TiNi. Уменьшение толщины фольги  $D$  из никелида титана вызвало повышение характеристической температуры. Влияние поперечного размера кристалла на  $T_c$  может быть обусловлено двумя обстоятельствами. В тонком кристалле длина свободного пробега дислокаций превращения  $\lambda = D$ . Согласно (1a), параметр  $\psi_m \sim D$

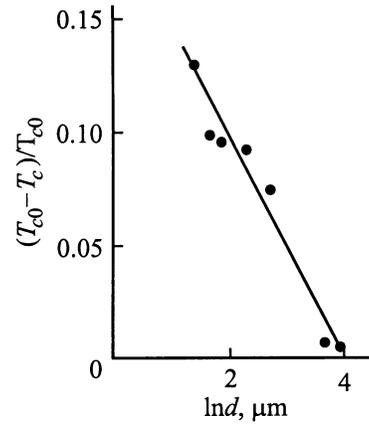


Рис. 3. Относительное изменение характеристической температуры мартенситного перехода в сплаве Fe–31Ni в зависимости от величины зерна [17].

будет при этом уменьшаться, что приведет к снижению характеристической температуры (11).

Вторая возможная причина влияния поперечного размера (толщины) кристалла на  $T_c$  связана с усилением роли поверхности кристалла как стока для дислокаций превращения по мере уменьшения его поперечного сечения. Эффективность поверхности как стока для решеточных дислокаций определяется соотношением  $k_0 \sim D^{-1}$  [18]. Очевидно, что это соотношение должно быть справедливо и для дислокаций превращения, и тогда, согласно формуле (11), уменьшение поперечного размера кристалла будет вызывать рост характеристической температуры.

В работе [21] наблюдалось влияние толщины образцов и размера зерен в поликристаллическом сплаве Cu–Zn–Sn на мартенситный предел упругости  $\sigma_M$ . По мере увеличения отношения  $d/D$  мартенситный предел упругости снижался и при  $d/D \geq 1$  становился независимым от этого отношения.

Из уравнения (2b) при  $\Delta u = 0$  следует соотношение Клаузиуса–Клайперона, согласно которому мартенситный предел упругости при температуре  $T$

$$\sigma_M = \sigma_m \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) \sim T_c^{-1}, \quad \sigma_m = \frac{q}{\xi}. \quad (15)$$

Он меняется обратно пропорционально критической температуре. Поскольку, согласно сказанному выше,

$$T_c \approx T_{c0} \left( 1 + B^{-1} \ln \frac{d}{D} \right), \quad (16)$$

увеличение отношения  $d/D$  вызывает увеличение критической температуры и, следовательно, снижает мартенситный предел упругости.

Таким образом, синергетический подход к проблеме формирования мартенситных структур позволяет понять их морфологические особенности и установить правильный физический масштаб явления. Он позволяет также объяснить такие необычные с термодинамической точки зрения факты, как влияние размера зерна на критическую температуру перехода.

**Список литературы**

- [1] T.A. Schroeder, C.M. Wayman. *Acta Met.* **27**, 3, 405 (1979).
- [2] Л.Г. Хандрос, И.А. Арбузова. *Металлы, электроны, решетка*. Наук. думка, Киев (1979). С. 109.
- [3] К. Шимизу, К. Оцука. *Эффекты памяти формы в сплавах*. Наука, М. (1979). С. 60.
- [4] J.W. Cristian. *Met. Trans.* **A13**, 4, 509 (1982).
- [5] H. Inagaki. *Z. Metall.* **83**, 2, 97 (1992).
- [6] G.R. Barsch, J.A. Krumhansl. *Met. Trans.* **19A**, 4, 761 (1988).
- [7] F. Falk. *J. de Phys.* **43**, C-4, 3 and 203 (1982).
- [8] F. Falk. *Zs. Phys.* **51B**, 2, 177 (1983).
- [9] S.K. Chan. *Proc. ICOMAT-89. Mater. Sci. Forum* **56/58**, 101 (1990).
- [10] S. Dorfman, D. Fuks, A. Gordon. *Proc. ICOMAT-95. J. de Phys. IV* **6**, C1, 35 (1996).
- [11] R. Oshima, M. Sugiyama, F.E. Fujita. *Met. Trans.* **19A**, 803 (1988).
- [12] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **36**, 5, 1489 (1994).
- [13] Г.А. Малыгин. *ЖТФ* **66**, 11, 112 (1996).
- [14] G.B. Olson, M. Cohen. *J. de Phys.* **43**, C-4, 75 (1982).
- [15] G.B. Olson. *Acta Met.* **29**, 8, 1475 (1981).
- [16] D. Schrivers. *J. de Phys. IV* **7**, C-5, 109 (1997).
- [17] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **35**, 1, 3 (1993).
- [18] Г.А. Малыгин. *УФН* **169**, 9, 979 (1999).
- [19] M. Unemoto, W.S. Owen. *Met. Trans.* **5**, 9, 2041 (1974).
- [20] T. Kuninori, E. Sueda, H. Hashimoto. *Mater. Trans. JIM* **37**, 1, 1404 (1996).
- [21] I. Dworak, E.B. Hawbolt. *Met. Trans.* **6A**, 1, 95 (1975).