

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы

Г.А. Малыгин

*В рамках термодинамического подхода и модели самосогласованного поля для параметра порядка теоретически рассмотрен механизм возникновения бездиффузионных мартенситных переходов в твердых телах. На основе сформулированных уравнений развита теория размытых фазовых переходов как теория кинетического равновесия гетерофазных структур, учитывающая гетерогенный механизм возникновения зародышей новой фазы и взаимодействие межфазных границ с различными структурными дефектами в реальном материале. Проведено полномасштабное сопоставление теории с экспериментальными данными по термоупругим мартенситным превращениям в металлических сплавах с эффектом памяти формы. На примере сегнетоэлектрических и сегнетоэластических переходов в классических сегнетоэлектриках и высокотемпературных сверхпроводниках продемонстрирован универсальный характер рассматриваемой теории.*

PACS numbers: 64.10. + h, 64.70.Kb

## Содержание

1. Введение (187).
  - 1.1. Результаты и история исследований. 1.2. Цель и организация обзора.
2. Феноменология фазовых переходов (190).
  - 2.1. Уравнение самосогласованного поля. 2.2. Фазовые переходы первого и второго рода. 2.3. Размытые фазовые переходы. 2.4. Теория размытых фазовых переходов. 2.5. Сравнение с экспериментом.
3. Мезоскопика мартенситных превращений (197).
  - 3.1. Предмартенситное состояние. 3.2. Синергетика мартенситных структур.
4. Деформация кристаллов с памятью формы (201).
  - 4.1. Сверхупругая деформация. 4.2. Эффект памяти формы. 4.3. Гистерезис кривых напряжение–деформация. 4.4. Акустопластический эффект. 4.5. Влияние гидростатического давления.
5. Внутреннее трение в кристаллах с памятью формы (205).
  - 5.1. Низкочастотное внутреннее трение. 5.2. Высокочастотное внутреннее трение.
6. Универсальный характер размытых фазовых переходов (207).
  - 6.1. Акустическая эмиссия. 6.2. Скачки поляризации. 6.3. Диэлектрическая проницаемость. 6.4. Сегнетоэластические переходы в высокотемпературных сверхпроводниках.

7. Заключение (210).

Список литературы (210).

## 1. Введение

Термоупругие мартенситные превращения в металлических сплавах привлекли в последние десятилетия большое внимание исследователей в связи с открывшейся перспективой их практического использования во многих областях науки, техники, медицины и промышленности. Указанная перспектива основана на характерном свойстве сплавов, испытывающих термоупругий мартенситный переход, обратимо пластически деформироваться и восстанавливать исходную (до деформации) форму. Это явление, получившее название эффекта памяти формы, нашло сейчас практическое применение в космической технике (проект "Софора" [1]), ортомедицине [2, 3], при создании ряда технических устройств [4, 5]. Сплавы с памятью формы относятся к группе так называемых "умных" (smart) функциональных материалов, поскольку позволяют управлять своим поведением и в какой-то мере программировать его.

С физической точки зрения интерес к термоупругим мартенситным превращениям обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, с ними связан новый, дополнительный к дислокационному, необычный механизм пластической деформации кристаллов. Во-вторых, мартенситно-сдвиговые структурные превращения являются еще одним видом фазовых превращений в твердых телах. Поэтому представляет интерес выяснение вопроса, насколько мартенситно-сдвиговые структурные превращения подчиняются общей термодинамической феноменологии фазовых переходов и насколько их механизм близок, например, к хорошо изученным фер-

Г.А. Малыгин. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26, Российская Федерация  
Тел. (812) 247-91-57  
E-mail: malygin.ga@pop.ioffe.rssi.ru

Статья поступила 23 марта 2000 г.,  
после доработки 18 октября 2000 г.

ромагнитным и сегнетоэлектрическим переходам. В обзоре делается попытка получить ответ на эти и другие вопросы, связанные с термоупругими мартенситными превращениями в кристаллах с памятью формы.

### 1.1. Результаты и история исследований

В течение длительного времени после обнаружения [6–10] и осознания специфики как бездиффузионных структурных переходов с атермическим сдвиговым механизмом перемещения атомов [11–18] термоупругие мартенситные превращения изучались металловедцами и материаловедцами в основном с кристаллографической и кристаллогеометрической точек зрения. В результате были определены кристаллические структуры мартенситных кристаллов, формирующихся в аустенитной матрице, в таких ставших ныне классическими сплавах с памятью формы, как  $\text{CuAlNi}$ ,  $\text{CuZnAl}$ ,  $\text{AuCd}$ ,  $\text{NiTi}$  и др. [4–10]. Итоги этих исследований подведены в обзорах [18–22]. Под мартенситом в дальнейшем понимается любая возникающая в результате структурного перехода низкотемпературная фаза, а под аустенитом — исходная высокотемпературная фаза с более симметричной решеткой. В большинстве сплавов высокотемпературная фаза представляет собой вариант объемно-центрированной кубической решетки, а низкотемпературная — орторомбической (9R, 18R, 2H).

В связи с резким увеличением с начала 70-х годов числа исследований деформационных свойств сплавов с памятью формы [4, 23–35] бездиффузионные мартенситные превращения и связанные с ними деформационные эффекты стали привлекать внимание физиков и механиков.

Внимание механиков было сосредоточено на освоении нового мартенситного канала неупругой деформации, его моделировании и включении в существующую систему уравнений макрокопической пластичности [36, 37]. Что касается физиков, то их внимание было направлено на анализ механизма формирования зародышей мартенситной фазы в аустенитной матрице и последующего роста мартенситных ламелей (пластинок), поскольку многочисленные эксперименты показали [6–13], что структурная перестройка решетки происходит неоднородно по кристаллу с образованием межфазных границ, что является характерным признаком фазовых переходов первого рода.

Здесь наметились два подхода. Один из них — термодинамический — основан на классическом энергетическом балансе между свободной энергией перехода, поверхностной (межфазной) и объемной (стрикционной) энергиями, что позволяет оценить критические размеры мартенситных зародышей [38–42]. Дальнейшим развитием термодинамического подхода является анализ предмартенситных [43, 44] и мартенситных [45–48] состояний с помощью теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау. О полученных при этом результатах будет сказано в разделе 3.

Другим направлением экспериментальных и теоретических исследований, интенсивно развивающимся в последние десятилетия, является анализ механизма образования и роста зародышей мартенситной фазы на микроскопическом уровне. Дело в том, что классический механизм зарождения новой фазы с помощью гетерофазных флуктуаций не работает в случае термоупругих мартенситных превращений [49–51]. Так,

согласно этому механизму объемная плотность зародышей мартенсита должна быть величиной порядка  $10^{20}–10^{23} \text{ см}^{-3}$ , в то время как реальная их плотность составляет обычно  $10^6–10^{10} \text{ см}^{-3}$  [51]. Это обстоятельство указывает на гетерогенный механизм возникновения зародышей, что подтверждается опытом. Оптические и электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что местами формирования зародышей мартенсита являются поверхность кристалла [7–10], границы зерен [52], отдельные дислокации [53], их скопления [54] и другие дефекты в кристаллах [51].

На сходство сдвигового механизма структурной перестройки решетки при термоупругом мартенситном превращении и механизма переориентации решетки при возникновении в кристалле упругих двойников было обращено внимание уже на "оптической" стадии изучения этих превращений [11–13, 55]. Тогда же был предложен дислокационный механизм перестройки решетки в результате движения дислокаций (ступенек) превращения [56, 57] по межфазной границе, подобный перемещению двойникующих дислокаций по границам двойников [58, 59]. В дальнейшем дислокационный механизм детально изучался методом трансмиссионной электронной микроскопии [60–71] и теоретически развивался и уточнялся в работах [15, 16, 72–84].

В результате было установлено существование ступенек атомных размеров на межфазных границах [60, 68–70] и прямое участие решеточных дислокаций (частичных дислокаций Шоуэли) [60, 66–71], полюсного механизма [85], а в некоторых случаях и поперечного скольжения дислокаций [61, 62] в формировании мартенситной фазы. Согласно этим наблюдениям микроскопический механизм роста мартенситных ламелей состоит в движении дислокаций превращения вдоль межфазной границы (рис. 1а), вызывающем локальную перестройку решетки из высокотемпературной в низкотемпературную фазу (иногда это происходит внутри ламелей с постепенным увеличением плотности частичных дислокаций превращения [67]). При обратном мартенситном переходе дислокации перемещаются в противоположном направлении (рис. 1б), вызывая переход мартенсита в аустенит.

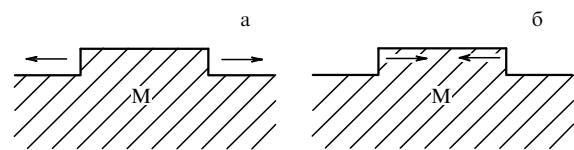


Рис. 1. Движение ступенек по межфазной границе при прямом (а) и обратном (б) мартенситных превращениях.

В настоящее время термоупругие мартенситные превращения исследуются на трех масштабных уровнях: микроскопическом (рис. 1), мезоскопическом (рис. 2) и макрокопическом (рис. 3). О микроскопическом уровне было сказано выше. На мезоскопическом уровне гетерофазная мартенситно-аустенитная структура представляет собой систему мартенситных пластинок шириной (толщиной) от 0,1 до 10 мкм (рис. 2б) одной или нескольких ориентаций (вариантов мартенсита) [6–10, 86]. Обычно пластинки находятся в сдвоенном состоянии [10] для уменьшения внутренних напряжений и деформаций, связанных с перестройкой решетки в

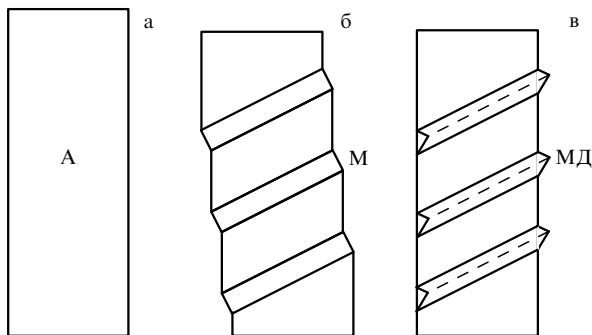


Рис. 2. Схема перехода аустенита А (а) в мартенсит в результате образования мартенситных (М) и мартенситно-двойниковых (МД) пластинок (б, в).

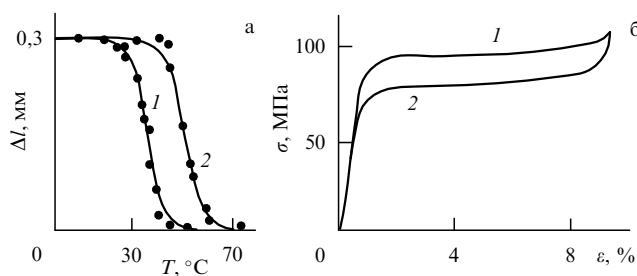


Рис. 3. Деформация превращения при прямом (1) и обратном (2) мартенситных переходах в сплаве CuAlNi [25] (а) и диаграмма напряжение–деформация при псевдоупругой деформации сплава CuZn [29] (б): 1 — нагрузка, 2 — разгрузка;  $T = -77^\circ\text{C}$ .

менее симметричную форму (рис. 2в). В процессе мартенситного превращения число и ширина пластинок возрастают до тех пор, пока весь кристалл не перейдет в мартенситное состояние [29]. То же самое происходит с пластинками аустенита в мартенситной матрице при обратном переходе.

Под микроскопическим уровнем в данном случае понимаются макроскопические проявления термоупругого мартенситного превращения в материале, такие как пластичность превращения (рис. 3а), эффекты сверхупругой деформации (рис. 3б) и памяти формы, а также связанные с мартенситным переходом внутреннее трение [87–91], акустическая эмиссия [92–95], резистометрический [4], дилатометрический [96] и калориметрический [4, 92] эффекты. Для макроскопического уровня характерными являются плавный в большинстве случаев характер зависимостей и их гистерезис, т.е. несовпадение соответствующих кривых при прямом и обратном переходах (см. рис. 3).

## 1.2. Цель и организация обзора

Несмотря на большое число тщательно проведенных исследований, посвященных отдельным сторонам и особенностям термоупругих мартенситных превращений, физическая теория мартенситных переходов, способная обоснованно и в количественном отношении правильно описать наблюдаемые на мезоскопическом и макроскопическом уровнях закономерности этих превращений, в настоящее время отсутствует (на это обращалось внимание в [97]). Необходимость разработки такой теории диктуется еще и тем, что, как показывают опыты, в реальных материалах термоупругие мартенситные превращения, их параметры (температура пре-

вращения, гистерезис) и макроскопические проявления чрезвычайно чувствительны к структуре материала: наличию в нем примесей [19], дисперсных частиц и выделений [91], дислокаций [98, 99], радиационных и закалочных дефектов [100, 101].

На характер наблюдаемых зависимостей оказывает влияние размер зерен (в поликристаллических материалах) [52, 102] и размеры исследуемых образцов [103]. К этому следует добавить, что, кроме температуры и механического напряжения, термоупругие мартенситные переходы чувствительны к другим внешним воздействиям, таким как приложение к материалу гидростатического давления [104–106], магнитного поля [105], а также к акустическому воздействию на материал [107, 108].

Очевидно, что без надлежащей теории для каждого из упомянутых выше факторов пришлось бы разрабатывать отдельную теоретическую модель. Отсутствие в настоящее время количественной теории термоупругих мартенситных превращений имеет, однако, более общую причину, а именно отсутствие теории неравновесных фазовых переходов первого рода, или, более конкретно, неразработанность теории гетерофазного состояния (теории равновесия фаз), которая могла бы описать его эволюцию при таких переходах. На это обстоятельство было недавно обращено внимание в обзоре [109]. Как показано в разделах 2.4 и 2.5, влияние перечисленных выше факторов на это равновесие определяет сильную чувствительность к ним мартенситных превращений.

Кроме указанных причин, имеется еще одно обстоятельство [47], которое сдерживало создание количественной теории термоупругих мартенситных превращений: в течение долгого времени указанные переходы рассматривались в отрыве от общей теории фазовых переходов как некоторое особое явление (вроде двойникования), когда упор делался на доминирующую роль упругих напряжений и объемных сил в возникновении и развитии процесса структурной перестройки решетки. Тем самым предполагалось, например, что энтропийный вклад в термодинамическую (химическую) силу, вызывающую структурную перестройку, при мартенситном превращении не играет существенной роли в отличие, скажем, от фазовых (ориентационных) переходов второго рода в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках [110–112].

Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы продемонстрировать, что термоупругие мартенситные превращения и связанная с ними бездиффузионная сдвиговая перестройка решетки относятся к тому же классу явлений, что и ориентационные переходы. На основе этого общего подхода в первой части обзора (разделы 2 и 3) развита феноменологическая теория размытых фазовых переходов первого рода [113, 114], проанализированы вытекающие из нее следствия, проведено количественное сопоставление теории и эксперимента на примере термоупругих мартенситных превращений [112–114]. Последнее обстоятельство имеет важное значение, поскольку до сих пор такого сравнения не делалось.

Основное внимание в теории размытых переходов уделяется не процессу зарождения мартенсита, поскольку в реальных материалах он имеет гетерогенный характер, а процессу расширения и сокращения мартенситных ламелей под действием тех или иных факторов, т.е. процессу фазового равновесия и его эволюции. Под

размытым фазовым переходом понимается такой переход первого рода, для полного завершения которого требуется некоторое конечное изменение того или иного параметра (температуры, механического напряжения, гидростатического давления и т.д.). Пример размытого мартенситного перехода иллюстрируют кривые на рис. 3а. Теория не претендует на полноту и охват всех аспектов проблемы. Она имеет "рамочный", демонстрационный характер и отражает основные закономерности термоупругих мартенситных переходов в реальных материалах на мезоскопическом и макроскопическом уровнях.

Поскольку применение теории фазовых переходов Гинзбурга – Ландау к анализу механизма формирования неоднородных (гетерофазных) мартенситных структур не привело к успеху, в разделе 3 развита кинетическая теория образования таких структур. С кинетической, синергетической, точки зрения их формирование есть результат самоорганизации элементарных объемов превращения.

Во второй части обзора (разделы 4–6) с помощью теории размытых фазовых переходов проанализированы различные деформационные явления, характерные для термоупругих мартенситных превращений в сплавах с памятью формы, такие как сверхупругая деформация и эффект памяти формы (раздел 4). В разделе 5 рассмотрены механизмы низкочастотного и высокочастотного внутреннего трения в сплавах с памятью формы, связанные с термоупругим мартенситным переходом.

Раздел 6 посвящен демонстрации универсального характера теории размытых фазовых переходов в реальных материалах на примере сегнетоэластических переходов в классических сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках и высокотемпературных сверхпроводниках ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ). В заключительном разделе 7 подводятся итоги обзора и обсуждаются нерешенные проблемы.

Обзор содержит иллюстративный материал, основу которого составляют теоретические зависимости (как ранее опубликованные, так и полученные в ходе анализа), а при сравнении их с опытом — имеющиеся в литературе экспериментальные данные. В список литературы включены основные работы, наиболее полно отражающие историю изучения вопроса и современное состояние исследований.

## 2. Феноменология фазовых переходов

Как было сказано во введении, есть основания полагать, что процесс структурной перестройки решетки при термоупругом мартенситном превращении в феноменологическом плане не отличается существенным образом от хорошо изученных в настоящее время фазовых переходов в ферромагнетиках или сегнетоэлектриках. В пользу этого говорит то, что на мезоскопическом и макроскопическом уровнях мартенситно-сдвиговые и ориентационные переходы в кристаллах обнаруживают ряд общих черт, таких как существование предпереходных (в частности, предмартенситных [115–118]) явлений выше критической температуры перехода, формирование мезоскопических (доменных, двойниковых, мартенситных) структур и их перестройка при изменении температуры или приложенных к кристаллу механических, электрических или магнитных полей.

На макроскопическом уровне к общим закономерностям следует отнести также характерные для всех видов переходов гистерезисные явления и их сходство (подобие петель гистерезиса). Такое соответствие имеет место и на микроскопическом уровне. Например, процесс роста или сокращения электрических доменов в сегнетоэлектриках осуществляется движением ступенек вдоль доменных границ [119–121].

Задачей количественной теории структурных фазовых превращений является установление зависимости между относительной объемной долей  $\varphi$  новой фазы и различными факторами, которые влияют на ее образование и эволюцию. К таким факторам относятся температура  $T$ , внешние поля  $\{I\}$  (механическое  $\sigma_{ik}$ , гидростатическое  $P$ , электрическое  $E$ , магнитное  $H$ ) и совокупность различных структурных факторов и дефектов решетки  $\{s\}$ , которые, как показывает опыт, сильно влияют на кинетику и параметры перехода в реальном материале. Указанные факторы определяют фазовое состояние материала:

$$\varphi = \varphi(T, \{I\}, \{s\}). \quad (2.1)$$

Зная фазовое состояние, можно установить, как изменятся в процессе перехода те или иные свойства материала (механические, акустические, дилатометрические и т.д.).

### 2.1. Уравнение самосогласованного поля

В рамках термодинамического подхода изменение фазового состояния системы взаимодействующих частиц определяется изменением свободной энергии системы  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ , где  $U$  — внутренняя энергия,  $S$  — энтропия,  $T$  — температура системы. Для двухфазной системы, состоящей из частиц с концентрациями (относительными долями)  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , выражение для  $\Delta F$  можно написать в достаточно общей форме:

$$\Delta F = U_1\varphi_1 + U_2\varphi_2 + U_{12}(\varphi_1, \varphi_2) - T\Delta S(\varphi_1, \varphi_2), \quad (2.2)$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — энергии частиц в состояниях 1 и 2,  $U_{12}$  — энергия взаимодействия частиц в этих состояниях. В моделях самосогласованного поля, описываемого уравнением (2.2), обычно предполагается [110, 122], что энергия взаимодействия может быть записана в виде  $U_{12}(\varphi_1, \varphi_2) = U_0\varphi_1\varphi_2$ , где  $U_0$  — постоянная. Эта энергия обеспечивает пространственное упорядочение частиц, т.е. фазовый переход второго рода.

Учет в энергии  $U_{12}$  дополнительных, нелинейных по концентрациям, членов, например в виде  $U_{12}(\varphi_1, \varphi_2) = U_0\varphi_1\varphi_2(1 - g\varphi_1\varphi_2)$ , приводит к возникновению локальных деформаций решетки, что провоцирует (при достаточном значении параметра  $g$ ) фазовый переход первого рода. Полагая, что в (2.2) изменение энтропии кристалла при переходе связано в основном с энтропией смешения состояний, и учитывая, что  $\varphi_1 = \varphi$  и  $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ , получаем

$$\Delta F(\varphi, T) = \Delta U_{12}\varphi + U_0\varphi(1 - \varphi)[1 - g\varphi(1 - \varphi)] + kT[\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)], \quad (2.3)$$

где  $\Delta U_{12} = U_1 - U_2$ ,  $k$  — постоянная Больцмана.

Вводя обозначения

$$\eta = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2} = 2\varphi - 1, \quad T_0 = \frac{U_0}{2k}, \quad f = \frac{4\Delta F}{U_0}, \quad (2.4a)$$

изменение свободной энергии (2.3) можно записать в виде функции параметра порядка  $\eta$ :

$$f(\eta, T) = f_0 + \frac{2\Delta U_{12}}{U_0} \eta - \left(1 - \frac{1}{2}g\right)\eta^2 - \frac{1}{4}g\eta^4 + \frac{T}{T_0} [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]. \quad (2.46)$$

При малых  $\eta$  изменение свободной энергии имеет стандартный вид разложения Ландау:

$$f(\eta, T) = f_0 + f_1\eta + f_2\eta^2 + f_4\eta^4 + f_6\eta^6 + \dots, \quad (2.5a)$$

где  $f_0$  — величина  $f$  при  $\eta = 0$ ,

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{2\Delta U_{12}}{U_0}, & f_2 &= \frac{T - T_c}{T_0}, \\ f_4 &= \frac{T - T_1}{6T_0}, & f_6 &= \frac{T}{15T_0}, \end{aligned} \quad (2.5б)$$

$$T_c = \left(1 - \frac{1}{2}g\right)T_0, \quad T_1 = \frac{3}{2}gT_0.$$

**2.2. Фазовые переходы первого и второго рода**

На рисунке 4а показаны зависимости  $\Delta f(\eta) = f(\eta) - f_0$  при  $\Delta U_{12} = g = 0$  для различных температур. При  $T < T_0$  исходное состояние системы  $\eta = 0, f = f_0$  оказывается неустойчивым и она испытывает фазовый переход второго рода. Новое состояние равновесия системы определяется условиями

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta f}{\partial \eta^2} \geq 0, \quad (2.6)$$

из которых следуют известные соотношения для параметра порядка [110, 123]

$$\eta = \tanh\left(\frac{T}{T_0} \eta\right), \quad T_c = T_0. \quad (2.7a)$$

Первое из соотношений (2.7a) определяет температурную зависимость  $\eta$  (рис. 5а):

$$\frac{T}{T_0} = 2\eta \ln^{-1} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (2.7б)$$

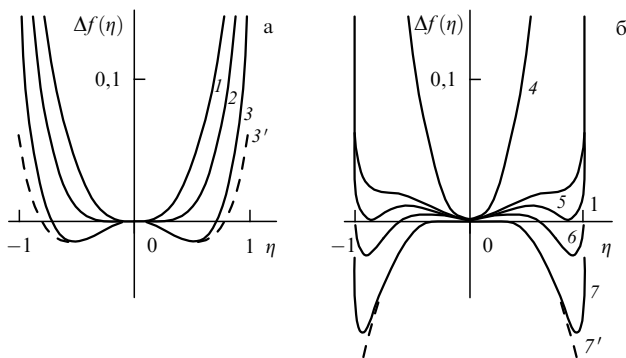


Рис. 4. Зависимости изменения свободной энергии от параметра порядка для фазовых переходов второго (а) и первого (б) рода при различных значениях температуры  $T/T_c$ : 1 — 1,1; 2 — 1,0; 3 и 3' — 0,9; 4 — 0,6; 5 — 0,577; 6 — 0,55; 7 и 7' — 0,5.

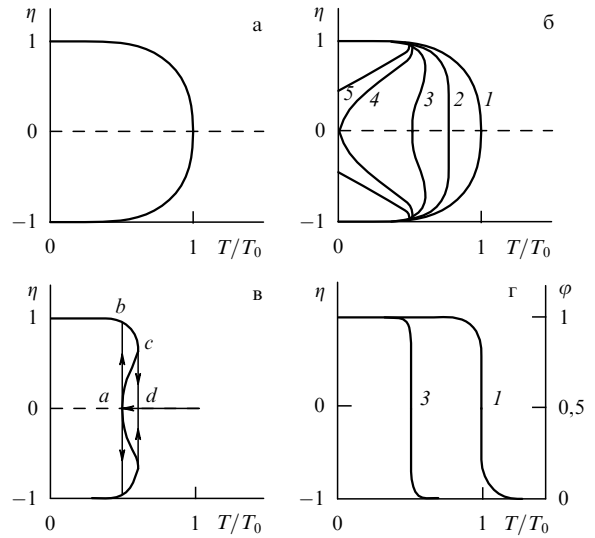


Рис. 5. Температурные зависимости параметра порядка  $\eta$  и относительного объема мартенситной фазы  $\varphi$  для точечных (а-в) и размытых (г) фазовых переходов при значениях параметра  $g$ , равных 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4) и 2,5 (5).

второе — критическую температуру  $T_c$  фазового перехода. При температурах  $T > T_c$  вследствие теплового разупорядочения относительное число частиц (атомов) в состоянии 1 равно их числу в состоянии 2:  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0,5, \eta = 0$ . При температурах  $T < T_c$  преимущество получает одно из состояний:  $\eta < 0$  или  $\eta > 0$ . Выбор того или иного состояния определяется модулем и знаком термодинамической силы  $(\partial \Delta f / \partial \eta)_{\eta=0} \propto \Delta U_{12}$ .

Учет в энергии взаимодействия дополнительных нелинейных слагаемых более высокого порядка ( $g \neq 0$ ) приводит к возникновению максимума на кривых зависимости  $\Delta f(\eta)$  (кривые 5 и 6 на рис. 4б,  $g = 1$ ), представляющего собой барьер для перехода системы в равновесное состояние. Согласно (2.6) температурная зависимость параметра порядка и критическая температура перехода определяются соотношениями [113]

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_c} &= 2\eta(1 + c\eta^2) \ln^{-1} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \\ T_c &= \left(1 - \frac{1}{2}g\right)T_0, \quad c = \frac{g}{2 - g}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

На рисунке 5б приведены температурные зависимости  $\eta$  согласно (2.8) при различных значениях параметра  $g$ . С ростом параметра  $g$  критическая температура перехода снижается и при  $g > 0,5$  на кривых  $\eta(T)$  возникает гистерезис превращения  $abcd$  (рис. 5в). Условие  $g > 0,5$  является условием изменения характера перехода: фазовый переход второго рода превращается в фазовый переход первого рода.

Термодинамически равновесная критическая температура перехода  $T'_c$  определяется в этом случае (2.8) и условием  $\Delta f(\eta_c, T'_c) = 0$ , где  $\eta_c$  — скачок параметра порядка при температуре  $T'_c$ , определяющий скачок энтропии  $\Delta S(\eta_c)$  и теплоту превращения  $q = T'_c \Delta S(\eta_c)$ . Термодинамически равновесная температура перехода заключена в интервале  $T_c < T'_c < T''_c$ , где  $T''_c$  — критическая температура перегрева при обратном фазовом

переходе, соответствующая точке  $c$  на гистерезисной кривой (рис. 5в).

При достаточно большом параметре  $g$  может наступить полная блокировка фазового перехода (рис. 5б, кривая 5) вследствие сопровождающих переход упругих деформаций. Параметр  $g$ , определяющий нелинейность взаимодействия атомов в состояниях 1 и 2, вводился в выражениях для свободной энергии перехода (2.3) и (2.4б) в какой-то степени формально. Можно показать, что этот параметр определяет стрикционные деформации, сопровождающие переход.

Действительно, при наличии упругих деформаций  $e_{ik}$  для изменения свободной энергии перехода имеем следующее выражение [42, 43]:

$$\Delta F(T, \eta, e_{ik}) = \Delta F(T, \eta, 0) + \lambda \eta^2 e_{ii} + \frac{1}{2} \left( K - \frac{2}{3} G \right) e_{ii}^2 + G e_{ik}^2, \quad (2.9)$$

где  $\lambda$  — стрикционная постоянная, связывающая параметр порядка  $s$  с деформациями решетки,  $G$  — модуль сдвига,  $K$  — модуль всестороннего сжатия. Минимизируя  $\Delta F(T, \eta, e_{ik})$  относительно деформаций и используя уравнение равновесия упругих напряжений, находим равновесные деформации [42]:

$$e_{ii} = -\frac{\lambda}{K + 4G/3} \eta^2, \quad e_{ik}^2 = e_{ii}^2. \quad (2.10)$$

Подставляя (2.10) в (2.9), получаем

$$\Delta F(T, \eta) = \Delta F(T, \eta, 0) - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{K + 4G/3} \eta^4. \quad (2.11)$$

Из сравнения (2.4б) и (2.11) видно, что

$$g = \frac{8\lambda^2}{U_0(K + 4G/3)}, \quad (2.12)$$

т.е. параметр  $g$  связан со стрикционной постоянной  $\lambda$  и, значит, согласно (2.10), с упругими деформациями.

### 2.3. Размытые фазовые переходы

Показанный на рис. 5а классический фазовый переход второго рода (в случае ферромагнитных и сегнетоэлектрических переходов) имеет место только в достаточно чистых и специально приготовленных кристаллах. Характерная для такого перехода температурная зависимость параметра порядка вблизи критической температуры перехода вида  $\eta(T) \propto (T_c - T)^{1/2}$  определяет закон Кюри–Вейсса для температурных зависимостей диэлектрической  $\varepsilon(T)$  и магнитной  $\mu(T)$  проницаемостей в интервале температур, близких к  $T_c$  [111, 112]:

$$\varepsilon(T) \propto \mu(T) \propto |T_c - T|^{-m}, \quad m = 1. \quad (2.13)$$

В реальных материалах при наличии в них примесей и других дефектов (дислокаций, границ зерен) закон Кюри–Вейсса нарушается: температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\mu(T)$  (2.13) теряют пикообразность при  $T \sim T_c$  и становятся колоколообразными, размытыми. Аппроксимация их зависимостями вида (2.13) дает значения  $m$  в интервале  $1 < m < 2$  [124–126]. Размытие перехода означает, что изменение фазового состояния системы

происходит не скачкообразно, а постепенно, в некотором интервале температур (размытие перехода), зависящем, как показывает опыт, от концентрации дефектов в кристалле [124, 126].

Что касается термоупругих мартенситных превращений в сплавах с памятью формы, то ввиду их неоднородной структуры в них наблюдается (в большинстве случаев) плавное изменение свойств вблизи температуры превращения (рис. 3а), свидетельствующее о размытом характере фазовых переходов в этих материалах. Таким образом, размытие перехода по температуре не зависит от вида перехода (ферромагнитный, сегнетоэлектрический, мартенситно-сдвиговой), а имеет некоторую общую причину.

В случае сегнетоэлектрических переходов в качестве такой причины рассматривается обычно влияние дефектов (дислокаций [127]) и флуктуаций состава [128] на критическую температуру перехода  $T_c$ . Согласно этому механизму вследствие флуктуаций состава и наличия дефектов образование критических зародышей новой фазы происходит при разных локальных критических температурах: выше и ниже номинальной критической температуры превращения. Предполагается, что локальные температуры распределены по гауссову закону  $f(T_c) \propto \exp[-(T_c - T_m)^2/2\sigma^2]$  (где  $T_m$  — температура максимума в зависимостях  $\varepsilon(T)$ ,  $\sigma$  — дисперсия критических температур) [124–128], что и определяет приблизительно квадратичную температурную зависимость диэлектрической проницаемости в случае размытого фазового перехода (в (2.13)  $m \approx 2$ ).

Другой, термодинамически более обоснованный механизм возникновения размытых фазовых переходов в сегнетоэлектриках развит в работах [129–134]. Основная его идея состоит в том, что увеличение объема низкотемпературной (сегнетоэлектрической) фазы в процессе перехода происходит порциями объемом  $10^{-18} - 10^{-17}$  см<sup>3</sup> (области Кенцига [129, 133]) путем присоединения их к новой фазе на межфазных границах. Для образования области Кенцига требуется некоторое конечное изменение температуры (переохлаждение  $\Delta T$ ).

По мере снижения температуры низкотемпературная фаза увеличивает свой объем, при этом для каждой температуры существует фазовое равновесие между низкотемпературной и высокотемпературной (параэлектрической) фазами, которое определяется энергией, затрачиваемой на создание области Кенцига. Объем этой области, как показывает опыт, зависит от количества примесей и других дефектов в материале, т.е. область Кенцига является структурно чувствительным параметром, определяющим размытие перехода по температуре. В разделе 6 представлены результаты количественного анализа температурных зависимостей  $\varepsilon(T)$  согласно этому механизму.

Обобщение механизма размытых сегнетоэлектрических переходов [129–134] на термоупругие мартенситные превращения сделано в [113, 114], а в [135, 136] проведено количественное сопоставление его с результатами опытов на сплавах с памятью формы, а также на некоторых сегнетоэластиках. Сравнение показало, что механизм размытых фазовых переходов [113, 114, 130, 132] имеет достаточно универсальный характер. В следующем разделе приведены основные соотношения, связанные с ними.

**2.4. Теория размытых фазовых переходов**

При точечном фазовом переходе второго рода фазовое превращение охватывает равномерно весь объем кристалла. При снижении температуры число частиц в новом состоянии увеличивается в соответствии с кривой, изображенной на рис. 5а. Если изменение состояния частиц сопровождается неупругими деформациями, то оно происходит скачкообразно (рис. 5в), но по-прежнему охватывает весь объем. При обратном переходе наблюдается *термодинамический* гистерезис превращения.

Иная ситуация имеет место согласно механизму [113, 132] при размытом фазовом переходе. Ввиду пространственной неустойчивости превращения (см. раздел 3.2) и формирования вблизи дефектов зародышей новой фазы с параметром порядка  $\eta \approx 1$  снижение температуры приводит к увеличению объема зародышей и формированию в кристалле *гетерофазной* доменной структуры. Изменение относительного объема фаз происходит в результате движения межфазных границ путем образования на них зародышей (областей Кенцига в случае сегнетоэлектриков) объемом больше критического. Взаимодействие межфазных границ с дефектами имеет два следствия: размытие перехода по температуре и возникновение *силового* гистерезиса превращения вследствие закрепления (пиннинга) границ дефектами.

**2.4.1. Основные соотношения.** С учетом того, что при размытом переходе элементарный объем зародыша новой фазы превышает критический, в уравнениях для изменения свободной энергии (2.2) и (2.3) можно опустить член  $U_{12}$ , описывающий взаимодействие частиц в состояниях 1 и 2 на межфазной границе, поскольку он существенно меньше изменения объемной энергии  $\Delta U_{12}$  при образовании такого зародыша. В результате получаем

$$\Delta F(\varphi, T) = \Delta U_{12}\varphi + kT[\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)]. \quad (2.14)$$

Минимизируя энергию (2.14) согласно первому условию (2.6), находим, что объемная доля новой фазы изменяется с величиной  $\Delta U_{12}$  и температурой как [113, 130–134]

$$\varphi(T) = \left(1 + \exp \frac{\Delta U_{12}}{kT}\right)^{-1}. \quad (2.15)$$

Поскольку изменение относительной доли новой фазы происходит порциями объемом  $\omega$ , изменение объемной энергии  $\Delta U_{12} = \omega \Delta u$ , где  $\Delta u$  — изменение объемной плотности внутренней энергии при переходе. Таким образом, фазовое равновесие в гетерофазной системе определяется разницей внутренних энергий фаз  $\Delta u$ . При  $\Delta U_{12} = \Delta u = 0$  имеем  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi = 0,5$ ,  $\eta = 0$ . При  $\Delta u > 0$  преобладает фаза 2 ( $\varphi_2 > 0,5$ ), а при  $\Delta u < 0$  — фаза 1 ( $\varphi_1 > 0,5$ ).

Очевидно, что в случае гетерофазного состояния (2.15) второе условие (2.6) (условие стабильности фазового состояния) не выполняется. Действительно, если объемная энергия зародыша превышает его поверхностную энергию, то один такой зародыш, увеличивая свой объем, может перевести весь объем кристалла  $V$  в новое фазовое состояние. В реальном кристалле этого не происходит вследствие того, что межфазная граница зародыша встречает на своем пути препятствия в виде

различных дефектов, имеющих в кристалле. Это стабилизирует гетерофазное состояние, так как увеличение объема новой фазы происходит малыми порциями  $\omega \ll V$ , зависящими от концентрации дефектов в кристалле (см. ниже), и требует дополнительного переохлаждения (перегрева) кристалла.

Вблизи критической температуры фазового перехода первого рода изменение плотности внутренней энергии может быть аппроксимировано выражением

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (2.16)$$

где  $q = \Delta S_c T_c$  — теплота превращения,  $\Delta S_c$  — изменение энтропии при переходе. Подставляя (2.16) в (2.15), получаем зависимость объемной доли новой фазы от температуры:

$$\varphi(T) = \left[1 + \exp\left(B \frac{T - T_c}{T}\right)\right]^{-1}, \quad B = \frac{\omega q}{kT_c}. \quad (2.17)$$

Здесь  $B$  — параметр, определяющий размытие перехода по температуре [113]

$$\Delta T_M = 4B^{-1} T_c = \frac{4kT_c}{\omega q} T_c. \quad (2.18)$$

На рисунке 5г показаны температурные зависимости  $\varphi(T)$  согласно (2.17) при  $B = 10$ .

Как видно из сравнения кривых, изображенных на рис. 5а, г, размытый фазовый переход существенным образом отличается от неразмытого. При точечном переходе производная по температуре от параметра порядка вблизи критической температуры согласно (2.7) имеет вид

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} \propto (T_c - T)^{-1/2}, \quad (2.19)$$

т.е. стремится к бесконечности при  $T \rightarrow T_c$ . В случае размытых переходов согласно (2.17) производная [113, 130]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial T} &= 2 \frac{\partial \varphi}{\partial T} = -\frac{B}{2T_c} \cosh^{-2}\left(\frac{1}{2} B \frac{T - T_c}{T}\right) \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \sim \\ &\sim -\frac{B}{2T_c} \cosh^{-2}\left(\frac{1}{2} B \frac{T - T_c}{T_c}\right). \end{aligned} \quad (2.20)$$

При  $T = T_c$  производная (2.20) имеет конечное значение  $(\partial \varphi / \partial T)_{T=T_c} = B/4T_c$ . Второе соотношение (2.20) написано в предположении малого размытия перехода по температуре:  $\Delta T_M / T_c = 4/B \ll 1$ .

С помощью (2.14) и условия  $\partial^2 \Delta F / \partial \varphi \partial T = 0$  производную  $\partial \varphi / \partial T$  можно записать также в виде

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial T} = B \frac{T_c}{T^2} \varphi(1 - \varphi) \sim BT_c^{-1} \varphi(1 - \varphi). \quad (2.21)$$

Соотношение (2.21) имеет ясный физический смысл. При  $\varphi \ll 1$  имеем  $-\Delta \varphi / \Delta T \sim BT_c^{-1} \varphi \propto \omega \varphi$ , т.е. при изменении температуры на  $\Delta T$  объемная доля низкотемпературной фазы возрастает на величину  $\Delta \varphi$ , пропорциональную элементарному объему превращения  $\omega$  и объемной доле ранее сформировавшейся фазы  $\varphi$ . Поскольку по мере превращения объемная доля высокотемпературной

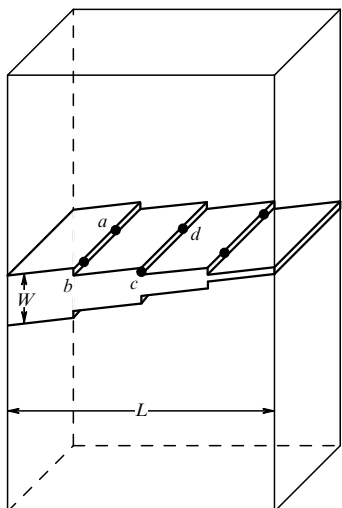


Рис. 6. Схема расширения и удлинения мартенситной пластинки в кристалле, содержащем препятствия (темные кружки) для движения межфазных границ.

фазы  $1 - \varphi$  убывает, при  $\varphi \rightarrow 1$ , соответственно, уменьшается и скорость превращения:  $\Delta\varphi/\Delta T \propto \omega\varphi(1 - \varphi)$ .

Чтобы установить связь между элементарным объемом превращения  $\omega$  и концентрацией  $C$  дефектов в кристалле, препятствующих движению межфазных границ, рассмотрим схему расширения и удлинения мартенситной пластинки с текущей шириной  $W$  и длиной  $L$  в кристалле (рис. 6). Темными кружками на рисунке обозначены точечные препятствия размером  $h = 2r$ , где  $r$  — радиус препятствий. Наличие препятствий приводит к тому, что увеличение объема пластинки происходит слоями  $abcd$  толщиной  $h$  по мере преодоления границей препятствия. Для этого требуется конечное изменение температуры  $\Delta T$  (переохлаждение или перегрев) кристалла.

Пусть среднее расстояние между препятствиями в плоскости границы  $ab = bc = cd = \lambda$ . Тогда элементарный объем превращения  $\omega = h\lambda^2$ , объемная концентрация препятствий  $n = (h\lambda^2)^{-1}$ , а их относительная концентрация  $C = 4\pi r^3 n/3$ . Следовательно, элементарный объем превращения  $\omega = 4\pi r^3/3C$  тем больше, чем больше эффективный объем препятствий и меньше их концентрация. Для размытия перехода по температуре (2.18), соответственно, находим

$$\Delta T_M = \frac{3kT_c^2}{\pi q r^3} C, \quad (2.22)$$

т.е. размытие перехода тем больше, чем больше концентрация препятствий и меньше их радиус. Очевидно, что в отсутствие препятствий ( $C = 0$ ) элементарный объем превращения  $\omega \rightarrow V$ , где  $V$  — объем кристалла,  $\Delta T_M \rightarrow 0$ . Это означает, что вместо размытого имеет место точечный переход.

**2.4.2. Влияние дефектов и внешних полей.** При действии на кристалл внешних полей  $\{I\}$  изменение внутренней энергии при фазовом переходе [114]

$$\Delta u(T, I) = q \frac{T - T_c}{T_c} - [i]\{I\}, \quad (2.23)$$

где  $[i]$  — скачок сопряженного с полем параметра кристалла при фазовом превращении. В случае приложения к кристаллу механического напряжения  $\sigma_{ik}$ , гидростатического давления  $P$ , электрического  $E_i$  (сегнетоэластики) или магнитного  $H_i$  (магнитоэластики) полей имеем

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \xi_{ik}\sigma_{ik} - \delta_0 P - \bar{p}_i E_i - \bar{m}_i H_i. \quad (2.24)$$

Здесь  $\xi_{ik}$  и  $\delta_0$  — сдвиговые деформации и дилатация решетки при ее структурной перестройке,  $\bar{p}_i$  и  $\bar{m}_i$  — электрический и магнитный моменты, индуцированные перестройкой решетки.

При  $\Delta u = 0$  уравнение (2.24) совпадает с уравнением баланса сил, приложенных к межфазной (междоменной) границе [137, 138]. Изменение этого баланса в ту или иную ( $\Delta u > 0$ ,  $\Delta u < 0$ ) сторону будет, согласно (2.15), увеличивать или уменьшать количество новой фазы в кристалле. Условие  $\Delta u = 0$ , при котором  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi = 0,5$ , определяет характеристическую температуру перехода. Приложение внешних полей сдвигает характеристическую температуру в соответствии с обобщенным уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$T_c(I) = T_c(0) + \frac{T_c(0)}{q} (\xi_{ik}\sigma_{ik} + \delta_0 P + \bar{p}_i E_i + \bar{m}_i H_i), \quad (2.25)$$

где  $T_c(0)$  — характеристическая температура в отсутствие полей.

Скорость изменения объема новой фазы при приложении к кристаллу внешнего поля определяется условием  $\partial^2 \Delta F / \partial \varphi \partial I = 0$ , из которого следует аналогичное (2.21) соотношение:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial I} = B_1 \varphi (1 - \varphi), \quad B_1 = \frac{\omega [i]}{k T_c}. \quad (2.26)$$

Здесь  $B_1$  — размытие фазового перехода, инициированного внешним полем. В случае механического поля  $B_{ik}^{(\sigma)} = \omega \xi_{ik} / k T_c$ .

Влияние дефектов (примесей, дислокаций, частиц выделений) на изменение внутренней энергии  $\Delta u$  и, следовательно, на характеристическую температуру перехода может быть связано с рядом факторов. Так, если перестройка решетки в низкотемпературную фазу сопровождается изменением упругих постоянных и параметров решетки, это будет сопровождаться изменением собственной энергии дефектов  $[u_d]$  [114]:

$$\Delta u(T, I, n_d) = q \frac{T - T_c}{T_c} - [i]\{I\} + [u_d] n_d, \quad (2.27)$$

где  $n_d$  — плотность дефектов в кристалле.

Если дефекты обладают дальнедействующими полями (упругими, электрическими, магнитными), их влияние на характеристическую температуру перехода может быть найдено путем решения краевой задачи для параметра порядка, позволяющего определить размер области вокруг дефекта (его радиус корреляции), где это превращение локально происходит [139]. Если этот размер не превышает среднего расстояния между дефектами, характеристическая температура в соответствии с (2.27) будет линейно изменяться с плотностью дефектов.



Очевидно, что короткодействующее взаимодействие межфазных границ с дефектами будет вызывать пиннинг границ и возникновение *силового* гистерезиса превращения.

Таким образом, рассмотренная выше феноменологическая теория размытых фазовых, в частности мартенситных, переходов учитывает результаты экспериментальных исследований термоупругих мартенситных превращений в сплавах с памятью формы, изложенные в разделе 1.1. На микроскопическом уровне эта теория принимает во внимание наличие на межфазных границах дислокаций превращения и ступенек, взаимодействующих с дефектами в кристалле, а на мезоскопическом уровне — существование в кристалле гетерофазного состояния. В соответствии с многочисленными наблюдениями теория учитывает влияние дефектов и внешних полей на параметры перехода. В следующем разделе приведены результаты сравнения теории и макроскопических опытов на сплавах с памятью формы.

**2.5. Сравнение с экспериментом**

На рисунке 3а показаны температурные зависимости прогиба кристалла сплава CuAlNi [25] для трехточечного изгиба при прямом (кривая 1) и обратном (кривая 2) термоупругом мартенситном превращении. Поскольку прогиб  $\Delta l \propto \varphi$ , кривые на рисунке демонстрируют температурные зависимости объемной доли мартенсита в кристалле в процессе перехода  $\varphi(T) = \Delta l(T)/\Delta l_m$ , где  $\Delta l_m$  — максимальный прогиб после завершения превращения.

Согласно модели размытых фазовых переходов кривые температурных зависимостей в координатах  $\ln((1 - \varphi)/\varphi), T$  должны представлять собой прямые линии. Из соотношения (2.17) следует, что

$$\ln \frac{1 - \varphi}{\varphi} = B \frac{T - T_c \pm \Delta T_f}{T_c}, \tag{2.28}$$

где  $2\Delta T_f$  — гистерезис превращения по температуре. Перестроенные в соответствии с (2.28) кривые 1 и 2 (рис. 7) имеют действительно прямолинейный характер, что позволяет определить феноменологические параметры превращения:  $T_c = 307,5$  К,  $\Delta T_f = 7,5$  К,  $B = 118$ ,  $\Delta T_M = 10,5$  К, а также элементарный объем превращения  $\omega = (kT_c/q)B$ , если известна теплота превращения  $q$ .

При выводе (2.17) предполагалось, что это выражение должно описывать образование мартенсита на макроскопическом уровне, т.е. в масштабе, сопоставимом с размерами кристалла. На рисунке 8 приведены данные,

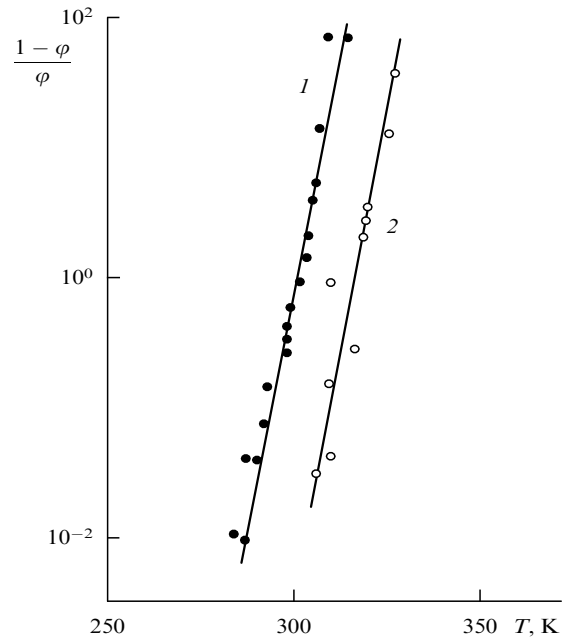


Рис. 7. Температурные зависимости объемной доли мартенситной фазы  $\varphi$  при прямом (1) и обратном (2) мартенситных переходах в сплаве CuAlNi [25] в координатах (2.28).

свидетельствующие о том, что соотношения (2.17) и (2.28) описывают процесс мартенситного превращения на мезоскопическом уровне, т.е. на уровне отдельной (одиночной) мартенситной пластинки.

Кривые 1 и 2 на рис. 8а демонстрируют увеличение и уменьшение ширины (толщины)  $W$  мартенситной пластинки в кристалле сплава CuZnAl [101] в процессе его охлаждения и нагрева. В данном случае  $\varphi(T) = W(T)/W_m$ , где  $W_m = 77,5$  мкм — равновесная толщина пластинки. Из рисунка 8б видно, что в соответствии с (2.28) экспериментальные точки при охлаждении кристалла укладываются на прямую линию. При обратном переходе наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости (2.28), связанное с неравномерным, скачкообразным движением межфазной границы при обратном превращении (указано стрелкой) вследствие ее закрепления каким-то сильным препятствием. Скачкообразное перемещение границы сопровождается звуковой эмиссией [101]. Штриховые линии на рис. 8а описывают плавные движения границ в соответствии с (2.17) при  $T_c = 284$  К,  $2\Delta T_f = 0,45$  К,  $B = 3,9 \times 10^3$ ,  $\Delta T_M = 0,29$  К.

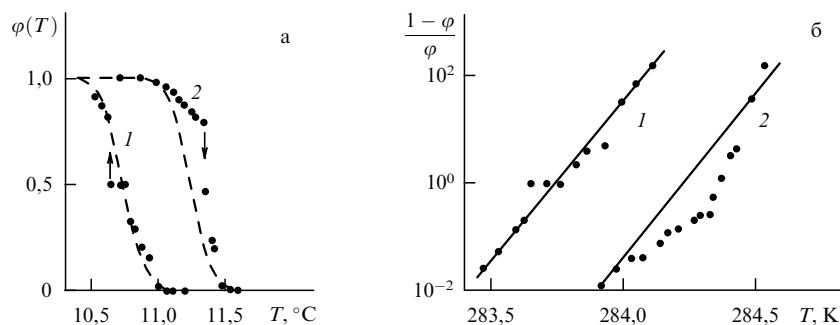


Рис. 8. (а) Кривые расширения (1) и сокращения (2) одиночной мартенситной ламели в сплаве CuZnAl [101] при снижении и повышении температуры. (б) Те же данные в координатах (2.28).

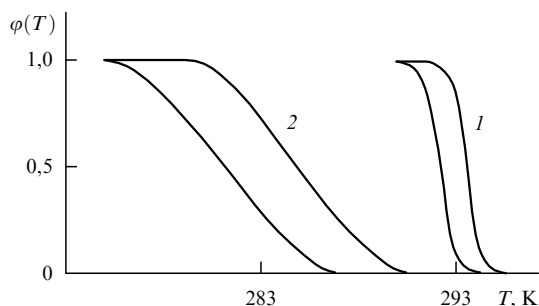


Рис. 9. Кривые расширения и сокращения одиночной мартенситной ламели в отожженном (1) и закаленном (2) сплаве CuZnAl [101].

Влияние дефектов на параметры термоупругого мартенситного превращения демонстрирует рис. 9. Кривые 1 и 2 на этом рисунке схематически иллюстрируют результаты опытов на сплаве CuZnAl [101], аналогичные приведенным на рис. 8а. Разница между кривыми 1 и 2 состоит в том, что в случае кривой 2 расширение и сокращение мартенситной пластинки происходило не в отожженном кристалле (кривая 1), а в закаленном, содержащем закалочные вакансионные петли с плотностью  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и размером 10–15 нм. Как видно из рис. 9, наличие в кристалле препятствий в виде дислокационных петель существенно изменило параметры перехода: характеристическая температура перехода снизилась на 10 К, размытие перехода и его гистерезис увеличились в 5–6 раз.

Влияние вакансионных петель на размытие перехода можно оценить следующим образом. Общая плотность дислокаций, заключенная в петлях, равна  $\rho = 2\pi Rn_l$ , где  $R$  — радиус петель,  $n_l$  — их объемная плотность. Петли, пересекающие межфазную границу, служат для нее препятствием высотой  $h \sim 2R$ . В таком случае элементарный объем превращения  $\omega = h/\rho$ , а размытие перехода по температуре

$$\Delta T_M = \frac{kT_c^2}{qh} \rho = \pi \frac{kT_c^2}{q} n_l \quad (2.29)$$

тем больше, чем больше плотность петель.

Эволюция гетерофазной системы при изменении тех или иных факторов (температуры, механических напряжений, давления и т.д.) может происходить в результате как увеличения числа мартенситных пластинок при постоянном их размере, так и при неизменном их числе, но изменении толщины ламелей, а также при одновременной вариации числа пластинок и их размеров. В этой ситуации удобным количественным индикатором процесса мартенситного превращения на мезоскопическом уровне является число межфазных границ в тот или иной момент превращения. На поверхности кристалла (при наличии одного варианта мартенсита) межфазные границы выглядят в виде системы параллельных линий, общее число которых в кристалле зависит от степени превращения.

Экспериментальные точки на рис. 10 демонстрируют, как изменяется число межфазных границ в кристалле сплава CuZnAl [140] в процессе его термоупругого мартенситного превращения в зависимости от объемной доли мартенсита. Как видно из рисунка, с возрастанием объемной доли мартенсита число межфазных

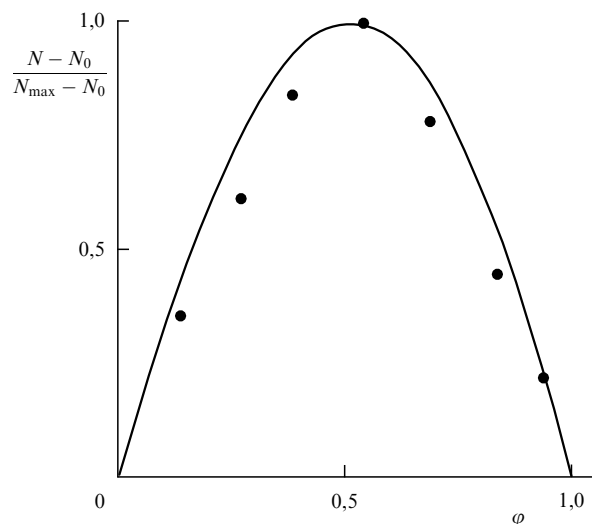


Рис. 10. Зависимость числа межфазных границ от объемной доли мартенсита в кристалле CuZnAl [140].

границ увеличивается, достигает максимального значения, когда половина кристалла переходит в мартенситное состояние, а затем, когда мартенсит становится преобладающей фазой, число межфазных границ сокращается и при окончании превращения стремится к нулю.

Представленный на рис. 10 характер эволюции числа межфазных границ может быть понят, если учесть, что межфазные границы являются местами, где происходит изменение количества мартенсита в кристалле. Полная площадь межфазных границ в кристалле зависит от объемной доли частиц в фазовых состояниях 1 и 2:  $A = \alpha \varphi_1 \varphi_2$  (где  $\alpha$  — некоторый коэффициент пропорциональности), поскольку в отсутствие таких частиц ( $\varphi_1 = 0$  или  $\varphi_2 = 0$ ) межфазные границы также отсутствуют.

Площадь границ достигает максимального значения  $A_{\max}$  при  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0,5$ . Принимая во внимание, что  $\varphi_1 = \varphi$ ,  $\varphi_2 = 1 - \varphi$ ,  $\alpha = 4A_{\max}$ , находим зависимость площади межфазных границ от объемной доли мартенсита:

$$A = 4A_{\max} \varphi (1 - \varphi). \quad (2.30a)$$

Из сравнения (2.30a) и (2.21) видно, что в гетерофазной системе скорость изменения объема новой фазы (например, при изменении температуры) пропорциональна площади межфазных границ:  $\partial \varphi / \partial T \propto A(T)$ .

Число межфазных границ в кристалле  $N = A/A_0$  равно

$$N = 4N_{\max} \varphi (1 - \varphi). \quad (2.30b)$$

Здесь  $N_{\max} = A_{\max}/A_0$ ,  $A_0$  — площадь поверхности мартенситной пластинки с одной стороны. Кривая на рис. 10 демонстрирует зависимость (2.30b) в координатах  $(N - N_0)/(N_{\max} - N_0)$ ,  $\varphi$ , где  $N_{\max} = 1600$ ,  $N_0 = 380$  — остаточное число границ при завершении перехода. При  $\varphi = 0,5$  ширина мартенситных пластинок достигает минимального значения: около 5 мкм [140].

Таким образом, сопоставление теории размытых фазовых переходов с экспериментальными данными по термоупругим мартенситным превращениям в сплавах с

памятью формы демонстрирует достаточно удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

### 3. Мезоскопика мартенситных превращений

Приведенные на рис. 10 результаты [140] показывают, что в процессе структурного перехода в кристалле формируется регулярная пространственно-периодическая мартенситная структура. В процессе перехода она испытывает эволюцию относительно числа и размеров доменов (мартенситных ламелей), в результате чего весь объем кристалла переходит в конце концов в мартенситное состояние.

В настоящее время имеется несколько попыток описать формирование пространственных мартенситных структур с той или иной степенью подробности, основываясь на теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау [43–48, 141, 142]. Так, в [44] рассматривалось образование предмартенситных ("твидовых") структур. Формированию мартенситных структур посвящены работы [46, 47]. Результаты этих исследований приведены в разделе 3.1.

Ввиду ограниченности результатов, получаемых на основе теории Гинзбурга–Ландау, в разделе 3.2 развита кинетическая теория формирования мартенситных структур в реальных кристаллах. Рассмотрение не претендует на разрешение всех связанных с формированием мартенситных структур вопросов. Цель его состоит в том, чтобы обозначить существующие проблемы и их возможное решение. На неклассический механизм образования мартенситных структур обращалось внимание в [49].

#### 3.1. Предмартенситное состояние

В литературе обсуждается несколько причин возникновения деформационного рельефа с "твидовой" структурой [115–117] или структурой "апельсиновой корки" [143] на поверхности кристалла при температурах, предшествующих формированию в нем полномасштабной мартенситной структуры. В [144, 145] предполагается, что структуры такого типа являются результатом деформаций, связанных с флуктуациями состава сплава, и, значит, не имеют прямого отношения к последующему мартенситному переходу.

В [146] предмартенситное состояние рассматривается как состояние, в котором формирующиеся за счет флуктуаций зародыши новой фазы не могут объединиться вследствие того, что время релаксации упругих напряжений больше времени образования зародыша. В результате понижения температуры соотношение этих времен изменяется на обратное и зародыши начинают упруго взаимодействовать, образуя мартенситные ламели.

Действительно, характерные для предмартенситного состояния размеры деформационных доменов 1–10 нм [44, 143] и их высокая плотность указывают на то, что их образование может быть обусловлено классическим механизмом гетерофазных флуктуаций. В пользу этого говорит также то, что предпереходные явления характерны и для других видов фазовых превращений, например сегнетоэлектрических [147].

Согласно [44, 148] "твидовая" структура на поверхности кристалла есть результат образования зародышей мартенситной фазы при температурах выше темпера-

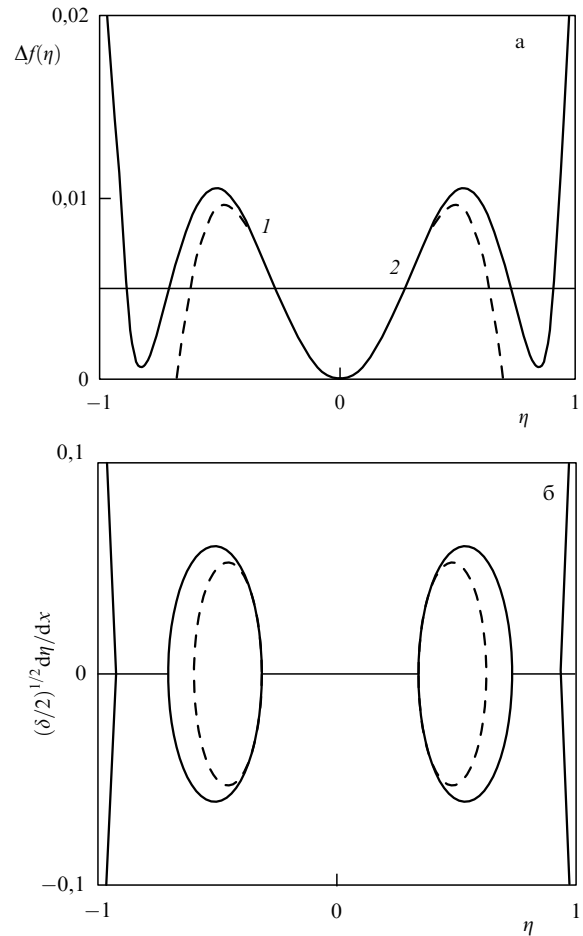


Рис. 11. Зависимость свободной энергии от параметра порядка (а) и фазовый портрет уравнения (3.3) (б).

туры  $T_c$ , когда в нем формируется полномасштабная (гетерофазная) мартенситная структура. На рисунке 11а приведена зависимость  $\Delta f(\eta)$  (кривая 1) с характерным максимумом, связанным со стрикционной блокировкой зародышеобразования (см. кривую 5 на рис. 4б). Штриховая кривая на рис. 11а иллюстрирует первые два члена разложения Ландау (2.5а):

$$\Delta f(\eta) = f_2 \eta^2 + f_4 \eta^4. \tag{3.1}$$

Как видно из (3.1), в пределах  $0 < \eta < 0,5$  это разложение не сильно отличается от полной зависимости  $\Delta f(\eta)$ .

Уравнение Гинзбурга–Ландау для эволюции параметра порядка имеет вид

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial t} = \delta \nabla^2 \eta - \frac{\delta \Delta f}{\delta \eta}. \tag{3.2}$$

Здесь  $\gamma$  и  $\delta$  — параметры, определяемые из микроскопических соображений,  $t$  — время. Существуют различные решения уравнения (3.2) [44, 47] в случае потенциалов  $\Delta f(\eta)$  типа показанных на рис. 4. Ниже рассмотрены стационарные ( $\partial \eta / \partial t = 0$ ) решения этого уравнения в одномерном случае. Интегрируя (3.2) один раз, получаем уравнение

$$\frac{\delta}{2} \left( \frac{d\eta}{dx} \right)^2 = \Delta f(\eta) + f_0, \tag{3.3}$$

где  $f_0$  — постоянная интегрирования,  $x$  — координата. Горизонтальная прямая 2 на рис. 11а обозначает постоянную интегрирования  $f_0 < 0$ .

Фазовый портрет уравнения (3.3) для  $\Delta f(\eta)$  в виде (3.1) приведен на рис. 11б:

$$\left(\frac{\delta}{2}\right)^{1/2} \frac{d\eta}{dx} = \pm [\Delta f(\eta) - |f_0|]^{1/2}. \quad (3.4)$$

При условиях

$$f_2 > 0, \quad f_4 = -|f_4| < 0, \quad \alpha = 4 \frac{|f_4|}{f_2^2} |f_0| < 1 \quad (3.5)$$

уравнение  $\Delta f(\eta) - |f_0| = 0$  имеет два корня:

$$\eta_{1,2}^2 = \frac{f_2}{2|f_4|} [1 \mp (1 - \alpha^{1/2})]. \quad (3.6)$$

В общем случае, как видно из рис. 11а, оно имеет три корня:  $\eta_3 > \eta_2 > \eta_1$ , но поскольку обычно  $\eta_3 \gg \eta_1$ , влиянием третьего корня на решение этого уравнения можно в первом приближении пренебречь.

Интегрируя (3.4) при граничных условиях на краях кристалла 0,  $L$ :

$$\left. \frac{d\eta}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\eta}{dx} \right|_L = 0, \quad |f_0| = \Delta f(\eta(0)) = \Delta f(\eta(L)), \quad (3.7)$$

получаем [44]

$$\eta(X) = \pm \frac{\eta_1}{[1 - k^2 \operatorname{sn}^2(X, k)]^{1/2}}, \quad (3.8a)$$

$$X = \frac{x + x_0}{A_0}, \quad k = \left(1 - \frac{\eta_1^2}{\eta_2^2}\right)^{1/2}.$$

Здесь  $\operatorname{sn}(x, k)$  — эллиптическая функция Якоби,

$$\begin{aligned} A_0 &= \left(\frac{\delta}{2}\right)^{1/2} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{d\eta}{[\Delta f(\eta) - |f_0|]^{1/2}} = \\ &= \left(\frac{\delta}{2}\right)^{1/2} (|f_4| \eta_2)^{-1} F(\pi/2, k) \end{aligned} \quad (3.8b)$$

— пространственный период структуры ( $F(\pi/2, k)$  — полный эллиптический интеграл первого рода),  $x_0$  — постоянная интегрирования. Знаки плюс и минус в (3.8a) соответствуют двум вариантам мартенсита, составляющим двойниковую пару.

Деформация кристалла, связанная с образованием структуры (3.8), равна

$$\varepsilon(x) = \xi \eta_+(x + x_0) + \xi \eta_-(x), \quad (3.9a)$$

где  $\xi$  — дисторсия решетки при ее структурной перестройке. Постоянная интегрирования  $x_0$  находится из условия равновесия напряжений (упругих деформаций) в кристалле

$$\overline{\varepsilon(x)} = L^{-1} \int_0^L \varepsilon(x) dx = 0. \quad (3.9b)$$

Рельеф смещений на поверхности кристалла, связанный с образованием в нем пространственно-периодической мартенситной структуры (3.8), имеет вид

$$u(x) = \int_0^x \varepsilon(x) dx. \quad (3.10)$$

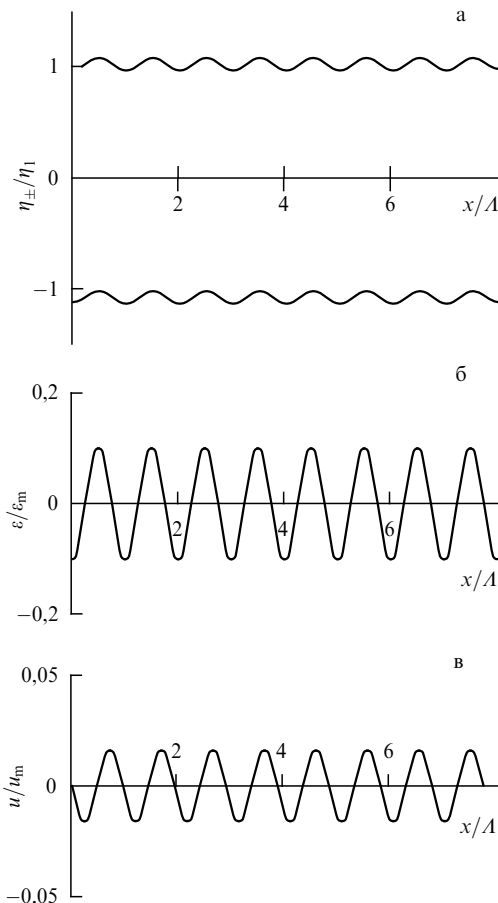


Рис. 12. Зависимости от координаты параметра порядка (а), деформационного (б) и поверхностного (в) рельефов кристалла в предмартенситном состоянии.

На рисунке 12 приведены зависимости от координаты  $x$  параметра порядка (3.8a) ( $k^2 = 0,2$ ,  $x_0 = A/2$ ), деформационного (3.9a) ( $\varepsilon_m = \xi \eta_1$ ) и поверхностного (3.10) ( $u_m = \varepsilon_m A$ ) рельефов в случае малых значений коэффициента  $k$  в (3.8a) (близости корней  $\eta_1$  и  $\eta_2$ ). Поскольку  $\operatorname{sn}(x, k)|_{k \rightarrow 0} \rightarrow \sin(\pi x/A)$  (где  $A = \pi A_0$  — период "твидовой" предмартенситной структуры), для параметра порядка при  $k^2 \ll 1$  имеем приближенное выражение (рис. 12a)

$$\eta(x) \approx \eta_1 \left[1 + \frac{1}{2} k^2 \sin^2\left(\pi \frac{x}{A}\right)\right]. \quad (3.11)$$

Из условий (3.5) и обозначений (2.5б) следует, что предмартенситные структуры образуются в интервале температур

$$T_c < T < \frac{3g}{2-g} T_c \quad (3.12)$$

при ограничениях  $0,5 < g < 2$  параметра нелинейности взаимодействия атомов в состояниях 1 и 2. В случае  $\eta_1 = 0,35$ ,  $\eta_2 = 0,62$  (рис. 11а) и  $k^2 = 0,68$  оценка периода "твидовой" структуры  $A = \pi A_0$  согласно (3.8б) при  $\delta = 10^{-16} - 10^{-15} \text{ см}^2$  и  $|f_4| = 0,15$  дает значения периода  $A = 5 - 15 \text{ нм}$ , близкие к экспериментальным.

### 3.2. Синергетика мартенситных структур

Как видно из раздела 3.1, термодинамический подход на основе теории Гинзбурга – Ландау приводит к разумным результатам при анализе предмартенситного состояния

для температур выше  $T_c$ . Использование этого же подхода для температур ниже  $T_c$  оказывается не столь успешным и не позволяет описать наблюдаемые в реальном кристалле мартенситные структуры и их эволюцию по мере снижения температуры. Единственный полученный на основе этой теории результат касается формирования мартенситных доменных стенок [46, 47].

Причина неэффективности термодинамического подхода для анализа мартенситных структур состоит в том, что они представляют собой неравновесные гетерофазные образования — продукт перехода решетки из одного структурного состояния в другое. Переход осуществляется неоднородно по объему кристалла с образованием большого числа межфазных границ, взаимодействующих с различными дефектами в решетке, которые ограничивают подвижность границ и вызывают размытие перехода по температуре. Формирующиеся при таком переходе мартенситные структуры являются кинетическими образованиями, находящимися в квазистатическом равновесии с действующей на межфазные границы термодинамической силой и силой взаимодействия границ с дефектами решетки.

В связи с этим встает вопрос, какова роль критических флуктуаций параметра порядка в образовании мартенситных структур. Как видно из раздела 3.1, с ними может быть связано возникновение предмартенситного состояния в виде мартенситных зародышей с параметром порядка  $\eta < 1$ . В содержащем дефекты материале вблизи дефектов должны происходить кластеризация мартенситных зародышей и образование элементарных объемов превращения с параметром порядка  $\eta \sim 1$ . Дальнейший рост этих образований определяется движением межфазных границ в соответствии с уравнениями (2.14) и (2.15).

Согласно кинетическому, синергетическому, подходу формирование мартенситных структур — это процесс самоорганизации элементарных объемов превращения. Поскольку превращение осуществляется за счет движения дислокаций превращения (см. рис. 1), можно написать следующее выражение для относительного объема мартенситной фазы:  $\varphi = h\rho\lambda$ , где  $\rho$  — плотность дислокаций (ступенек) 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 [149, 150], могут генерироваться источниками внутри или на поверхности кристалла, способны размножаться, аннигилировать и диффундировать. Не рассматривая эти процессы на микроскопическом уровне, запишем уравнение эволюции для плотности дислокаций превращения в виде следующего феноменологического уравнения:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = n_0 w v + \frac{v}{\lambda_m} \rho_1 - h_a v \rho_1 \rho_2 + \lambda_D v \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2}. \quad (3.13a)$$

Здесь  $v$  — скорость дислокаций,  $n_0$  — объемная плотность источников (стоков) дислокаций превращения,  $\lambda_m$  и  $h_a$  — характерные расстояния аннигиляции мартенситных и аустенитных ступенек,  $\lambda_D$  — характерное расстоя-

ние размножения и диффузии дислокаций при их взаимодействии с дефектами решетки,  $t$  — время,  $x$  — координата в направлении, перпендикулярном габитусной плоскости мартенсита,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности мартенситных и аустенитных дислокаций (ступенек) превращения на межфазных границах.

Термодинамическая вероятность (интенсивность) процессов генерации дислокаций ( $n_0 > 0$ ) или исчезновения их на стоках ( $n_0 < 0$ )

$$w(T) = \left( 1 + \exp \frac{\Delta U_{12}}{kT} \right)^{-1} \quad (3.13b)$$

определяется выражением (2.15a), согласно которому при высоких температурах ( $T > T_c$ ) вероятность  $w(T)$  экспоненциально мала и стремится к единице при температурах  $T < T_c$ .

Подставляя в (3.13)  $\varphi_1 = \varphi = h\rho_1\lambda$ ,  $\varphi_2 = 1 - \varphi = h\rho_2\lambda$ , получаем после преобразований кинетическое уравнение для объемной плотности мартенситной фазы:

$$\tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} = k_0 w + k_m \varphi - k_a \varphi (1 - \varphi) + \lambda_d^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad (3.14)$$

где  $k_0 = h\lambda^2 n_0$ ,  $k_m = \lambda/\lambda_m$ ,  $k_a = h_a/h$ ,  $\lambda_d = (\lambda\lambda_D)^{1/2}$  — коэффициенты, определяющие интенсивность соответствующих процессов,  $\tau = \lambda/v$  — характерное время.

Интерес представляет анализ статических ( $\partial\varphi/\partial t = 0$ ) решений уравнения (3.14). Для этого удобнее записать его в безразмерном виде:

$$2 \frac{d^2 \varphi}{dX^2} = -(\psi_0 + 2\psi_m \varphi + 3\varphi^2), \quad (3.15a)$$

где введены обозначения

$$X = \frac{x}{A_0}, \quad A_0 = \left( \frac{3\lambda_d^2}{2k_a} \right)^{1/2},$$

$$\psi_0(T) = \frac{3k_0}{k_a} w(T), \quad \psi_m = \frac{3}{2} \left( \frac{k_m}{k_a} - 1 \right). \quad (3.15b)$$

Интегрируя (3.15a) при граничном условии для протяженного кристалла:

$$\left. \frac{d\varphi}{dX} \right|_{\varphi=1} = 0, \quad (3.16)$$

предполагающем однородную мартенситную структуру при завершении перехода, получаем уравнение

$$\left( \frac{d\varphi}{dX} \right)^2 = \Phi(\varphi) = (1 - \varphi) [(1 + \psi_0 + \psi_m) + (1 + \psi_m)\varphi + \varphi^2]. \quad (3.17)$$

Общим решением этого уравнения является эллиптический интеграл первого рода:

$$\mu^{-1} F(\theta, k) = \int_{\varphi}^{\varphi_n} \frac{d\varphi}{\sqrt{\Phi(\varphi)}} = \frac{x}{A_0}. \quad (3.18)$$

Форма частных решений интеграла (3.17) зависит от значений и соотношения параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  (3.15b), определяющих коэффициент  $\mu$  и модуль  $k$  эллиптиче-

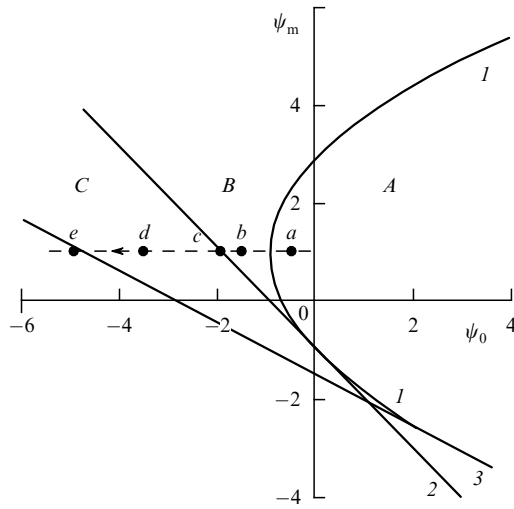


Рис. 13. Области  $A$ ,  $B$ ,  $C$  параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  существования различных видов мартенситных структур.

ского интеграла, а также модуль и знак корней  $\varphi_n$  кубического уравнения  $\Phi(\varphi) = 0$ :

$$\varphi_1 = 1, \quad \varphi_{2,3} = \frac{1}{2} \left[ -(1 + \psi_m) \pm \sqrt{(1 - \psi_m)^2 - 4(1 + \psi_0)} \right]. \quad (3.19)$$

В свою очередь, согласно обозначениям (3.15б) параметры  $\psi_0$  и  $\psi_m$  зависят от коэффициентов  $k_0$ ,  $k_m$ ,  $k_a$  и температуры.

Анализ показывает, что при  $(1 - \psi_m)^2 < 4(1 + \psi_0)$  (кривая 1 на рис. 13) уравнение  $\Phi(\varphi) = 0$  имеет один корень:  $\varphi_1 = 1$ . В этом случае интеграл (3.18) описывает пространственно-периодическую мартенситную структуру:

$$\frac{x}{A} = \frac{1}{4} \frac{F(\theta, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad A = 4\mu^{-1} F(\pi/2, k) A_0, \quad (3.20a)$$

с периодом  $A$  и шириной мартенситных пластинок (рис. 14а)

$$\Delta L_M = \frac{A}{2} \frac{F(\theta_M, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad (3.20б)$$

где

$$\cos \theta_M = \cos \theta \Big|_{\varphi=0}, \quad \cos \theta = \frac{\mu^2 - 1 + \varphi}{\mu^2 + 1 - \varphi}, \quad k^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{3 + \psi_m}{\mu^2}, \quad \mu^2 = (3 + 2\psi_m + \psi_0)^{1/2}. \quad (3.20в)$$

В области параметров  $A$  (см. рис. 13) ширина мартенситных пластинок изменяется от 0 до  $A/2$ .

Вне области  $A$  уравнение  $\Phi(\varphi) = 0$  имеет три действительных корня:  $\psi_3 < \psi_2 < \psi_1$ . Интеграл (3.18) определяет в этом случае мартенситную структуру:

$$\frac{x}{A} = \frac{1}{2} \frac{F(\theta, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad A = \frac{4A_0}{\sqrt{1 - \varphi_3}} F(\pi/2, k), \quad \sin \theta = \left( \frac{1 - \varphi}{1 - \varphi_2} \right)^{1/2}, \quad k = \left( \frac{1 - \varphi_2}{1 - \varphi_3} \right)^{1/2}. \quad (3.21a)$$

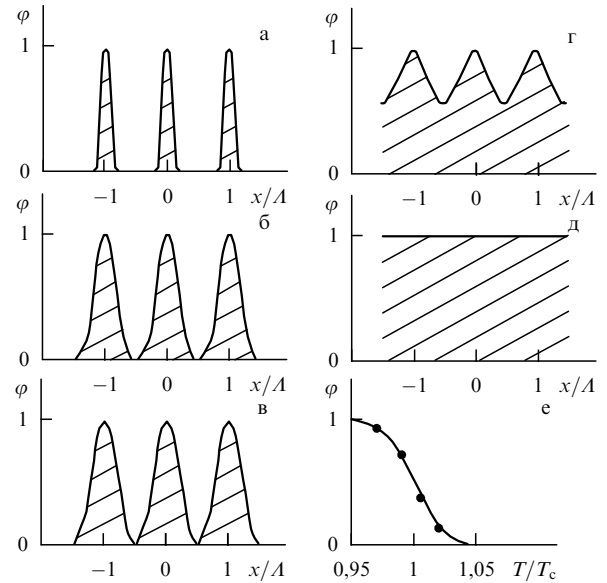


Рис. 14. Виды мартенситных структур при температурах  $T/T_c$ , равных 1,022 (а), 1,008 (б), 1,004 (в), 0,992 (г) и 0,96 (д), и зависимость объемной плотности мартенситной фазы от температуры (е).

При выполнении условия  $\psi_m > -(1 + \psi_0)$  (прямая 2 на рис. 13) оба корня  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  отрицательные. Прямая 2 служит границей области параметров  $B$ , в пределах которой ширина мартенситных пластинок

$$\Delta L_M = A \frac{F(\theta_M, k)}{F(\pi/2, k)}, \quad \sin \theta_M = \frac{1}{\sqrt{1 - \varphi_2}}, \quad (3.21б)$$

изменяется от  $A/2$  до  $A$  (рис. 14б).

Точке  $c$  пересечения штриховой горизонтальной линии (см. ниже) с прямой 2 соответствует гетерофазная структура, состоящая наполовину из мартенсита, наполовину из аустенита (рис. 14в). Наконец, при условии  $\psi_m > -(3 + \psi_0)/2$  (прямая 3 на рис. 13) имеется область  $C$ , когда мартенситная структура становится почти однородной (рис. 14г). При параметрах, соответствующих пересечению штриховой линии с прямой 3, мартенситная структура приобретает гомогенный характер (рис. 14д).

Штриховая прямая на рис. 13 демонстрирует траекторию изменения параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  (3.15б) при  $k_0/k_a = -5/3$  и  $k_m/k_a = 5/3$ . Стрелка указывает направление их изменения по мере снижения температуры. Точки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  на рис. 13 соответствуют мартенситным структурам на рис. 14а–д. Объемная доля  $\varphi(T)$  мартенсита в каждой структуре равна заштрихованной площади, отнесенной к полной площади одного периода структуры:  $\varphi(T) \sim \Delta L_M(T)/2A(T)$ . Кривая на рис. 14е демонстрирует температурную зависимость  $w(T) \equiv \varphi(T)$  согласно теории размытых мартенситных переходов (2.15б) и (3.13б). Точками показаны значения  $\varphi(T)$  для мартенситных структур на рис. 14а–д. Видно, что они хорошо укладываются на кривую.

Приведем оценку размеров мартенситных пластинок  $\Delta L_M$  и средних расстояний между ними  $A$ . Согласно обозначениям (3.15б) эти размеры определяются характерным масштабом  $A_0 \sim \lambda_d = (\lambda \lambda_D)^{1/2}$ , где  $\lambda_D \sim (h\lambda)^{1/2}$  — среднее расстояние диффузии мартенситных ступенек

высотой  $h$  при их пробеге  $\lambda$  между препятствиями вдоль межфазной границы. При  $h = 1 - 10$  нм и  $\lambda = 10 - 100$  мкм имеем  $\lambda_D = 0,1 - 1$  мкм,  $\Delta L_M \sim L \sim 1 - 10$  мкм, т.е. значения, близкие к экспериментально наблюдаемым.

Очевидно, что при размытом мартенситном переходе его характеристическая температура соответствует моменту перехода, когда гетерофазная структура наполовину состоит из мартенсита, а наполовину из аустенита. Такая ситуация имеет место, когда второй корень уравнения  $\Phi(\varphi) = 0$  обращается в нуль, т.е. когда прямая 2 на рис. 13 пересекает штриховую 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 (3.156) и выражение (3.136) для температурной зависимости  $w(T)$  при  $U_{12} = \omega q (T - T_{c0}) / T_{c0}$ , где  $T_{c0}$  — критическая температура в отсутствие влияния структурного фактора, для характеристической температуры получаем выражение

$$T_c(s) = T_{c0} \left[ 1 + B^{-1} \ln \left( \frac{3|k_0|}{(1 + \psi_m(s)) k_a} - 1 \right) \right]. \quad (3.22a)$$

В качестве структурного фактора рассмотрим влияющие размеры зерен в поликристаллических образцах на характеристическую температуру перехода. В [151–153] найдено, что при малых размерах зерен характеристическая температура логарифмически возрастает с ростом размера зерна. При достаточно больших их размерах 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 параметр  $\psi_m$  (3.156) становится зависящим от размера зерна  $d$ :

$$\psi_m(d) = \frac{3}{2} \left( \frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda}{d} - \frac{1}{3} k_a \right). \quad (3.22б)$$

Подставляя это выражение в формулу (3.22a), получаем зависимость характеристической температуры от размера зерна, подобную наблюдаемой на опыте [151]:

$$\begin{aligned} T_c(d) &= T_{c0} \left[ 1 + B^{-1} \ln \left( \frac{A}{1 + d_m/d} - 1 \right) \right] \sim \\ &\sim T_{c0} \left[ 1 + B^{-1} \ln \left( A \frac{d}{d_m} \right) \right], \quad (3.22в) \\ A &= \frac{6|k_0|}{3\lambda/\lambda_m - k_a}, \quad d_m = \frac{3\lambda}{3\lambda/\lambda_m - k_a}. \end{aligned}$$

Из выражения (3.22в) следует, что с ростом размера зерна  $d$  характеристическая температура  $T_c$  увеличивается и при  $d \geq d_m$  становится равной характеристической температуре в монокристалле  $T_{c0}$ .

Таким образом, нетрадиционный, *кинетический* подход к проблеме формирования мартенситных структур позволяет понять их морфологические особенности, правильно оценить физический масштаб явления и объяснить такие необычные с термодинамической точки зрения факты, как влияние размера зерен на критическую (характеристическую) температуру перехода. В основе кинетического подхода лежат результаты предпринятых

в последние десятилетия интенсивных электронно-микроскопических исследований механизма формирования мартенситных структур [60–71].

#### 4. Деформация кристаллов с памятью формы

При термоупругом мартенситном превращении перестройка решетки в менее симметричную форму сопровождается сдвиговыми деформациями  $\xi_{ik}$  и дилатацией решетки  $\xi_0 = \xi_{ii}$ . Если превращение охватывает объемы кристалла, сравнимые с его размерами, то это вызывает изменение формы кристалла. Деформация кристалла прямо пропорциональна относительному объему превращения (2.1):

$$\varepsilon_{ik} = m_{il} \xi_{lk} \varphi(T, \{I\}, \{s\}), \quad (4.1)$$

где  $m_{il}$  — коэффициенты, определяющие ориентацию габитусной плоскости и направление сдвига относительно осей кристалла,  $\{I\}$  и  $\{s\}$  — введенные ранее совокупности приложенных к кристаллу внешних полей и структурных факторов, оказывающих влияние на кинетику мартенситного перехода.

##### 4.1. Сверхупругая деформация

Формула (4.1) определяет псевдоупругую, или сверхупругую, деформацию кристалла вследствие протекающего в нем мартенситного превращения. В отсутствие внешнего напряжения образование мартенсита не сопровождается изменением формы и размеров кристалла, поскольку действие термодинамических сил, обуславливающих превращение, имеет изотропный характер и вызывает образование самоаккомодированных (сдвоенных) прослоек мартенситной фазы [15, 77]. Для кубических решеток и полной аккомодации прослойки в общем случае требуются четыре варианта мартенсита, а всего кристалл может содержать 24 неэквивалентных друг другу варианта, различающихся модулем и знаком ориентационного фактора.

Приложение к кристаллу, например, одноосного напряжения  $\sigma$  приводит к вырождению неблагоприятно ориентированных относительно напряжения вариантов, что вызывает изменение размеров кристалла. Вклад каждого варианта в деформацию  $\varepsilon$  зависит от модуля и знака ориентационного фактора  $m_k$  и объемной доли этого варианта в кристалле  $\varphi(m_k)$ :

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k, \quad \varepsilon_k = m_k \xi_k \varphi(m_k), \quad (4.2)$$

где  $N$  — полное число вариантов мартенсита.

Пусть, например, имеются два самоаккомодированных варианта с ориентационными факторами  $m_1$  и  $-m_1$ . Тогда в случае размытого мартенситного перехода с учетом (2.15а), (2.24) и (4.2) получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon(T, \sigma) &= m_1 \xi_1 \left\{ \left[ 1 + \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} - \frac{m_1 \sigma}{\sigma_M} \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right) \right]^{-1} - \right. \\ &\quad \left. - \left[ 1 + \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} + \frac{m_1 \sigma}{\sigma_M} \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (4.3) \end{aligned}$$

Здесь  $\xi_1$  — сдвиговая деформация решетки при ее структурной перестройке,  $\sigma_M = q/\xi_1$ ,  $\sigma_f$  — напряжение

вследствие "пиннинга" межфазных границ препятствиями, определяющее *силовой* гистерезис превращения. Из (4.3) следует, что при нулевом напряжении деформация кристалла отсутствует.

Зависимость напряжения  $\sigma$  от сверхупругой деформации  $\varepsilon$  может быть найдена путем обращения (4.3), но, принимая во внимание громоздкость выражения и сильную зависимость объемной доли мартенсита от ориентационного фактора, для иллюстрации кривой  $\sigma(\varepsilon)$  достаточно в (4.3) учесть только первое слагаемое. Тогда [135]

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_M} + \frac{T - T_c}{T_c} + B^{-1} \ln \frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m}, \quad (4.4)$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_M}{m_1}, \quad \varepsilon_m = m_1 \xi_1.$$

На рисунке 15 показан вид этой зависимости при нагружении (кривая 1) и разгрузке (кривая 1') кристалла ( $T/T_c = 1,15$ ,  $\sigma_f/\sigma_M = 10^{-2}$ ,  $B = 40$ ). Штриховая кривая демонстрирует зависимость (4.4) в отсутствие силового гистерезиса превращения. Уменьшение температуры деформирования до  $T/T_c = 1,08$  приводит к снижению мартенситного предела текучести, а увеличение напряжения трения до  $\sigma_f/\sigma_M = 2 \times 10^{-2}$  — к расширению петли гистерезиса (кривые 2 и 2'). При температурах ниже критической ( $T/T_c = 0,98$ ) сверхупругая деформация теряет обратимость (кривые 3 и 3'). Деформация может быть полностью восстановлена при нагреве разгруженного кристалла выше критической температуры (см. раздел 4.2).

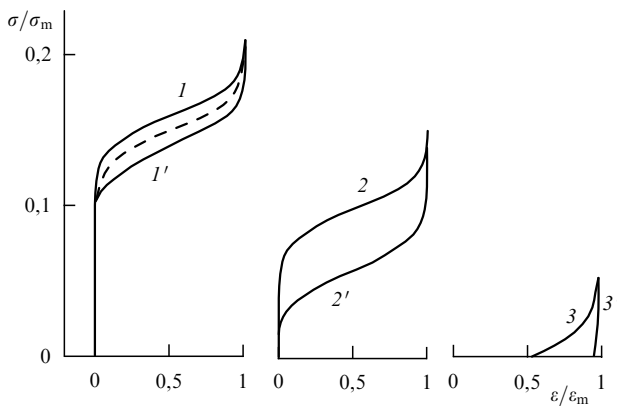


Рис. 15. Кривые сверхупругой деформации при температурах  $T/T_c$ , равных 1,15 (1), 1,08 (2) и 0,98 (3).

Текущий наклон кривых сверхупругой деформации на рис. 15 определяется коэффициентом деформационного (мартенситного) упрочнения  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ . Согласно (4.4) коэффициент

$$\theta = \frac{1}{4} \theta_m \left[ \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right) \right]^{-1}, \quad \theta_m = \frac{\sigma_m}{B\varepsilon_m}, \quad (4.5a)$$

где  $\theta_m$  — наименьшее значение этого коэффициента при  $\varepsilon/\varepsilon_m = 0,5$ . В [135] показано, что параболическая зависимость коэффициента  $\theta$  от сверхупругой деформации хорошо подтверждается опытом. С учетом того, что  $\varepsilon/\varepsilon_m = \varphi$ , коэффициент мартенситного упрочнения (точ-

нее, его обратную величину) можно записать в виде

$$\frac{\theta_m}{\theta} = 4\varphi(1 - \varphi). \quad (4.5b)$$

Из этого выражения видна связь коэффициента  $\theta$  с кинетикой мартенситного перехода.

В заключение раздела сделаем два замечания. Первое из них касается физического содержания формулы (4.4). В левой части этой формулы стоит деформирующее напряжение  $\sigma$ . Правая часть содержит три слагаемых, описывающих сопротивление деформированию. Первое из них есть напряжение "сухого трения", обусловленное пиннингом межфазных границ дефектами решетки, второе — тепловое напряжение  $\sigma_T = \sigma_m(T/T_c - 1)$  вследствие изменения внутренней энергии кристалла при ее структурной перестройке, третье — вклад в сопротивление деформированию из-за изменения энтропии кристалла при этой перестройке:  $\sigma_S = (\sigma_m/B) \ln(\varphi/(1 - \varphi))$ . Напряжение  $\sigma_S$  обеспечивает "резиноподобный" характер сверхупругой деформации сплава, а тепловое напряжение  $\sigma_T$  при  $T > T_c$  и  $\sigma = 0$  — ее обратимость.

Второе замечание касается деформации поликристаллических материалов. Очевидно, что в поликристаллическом материале сверхупругая деформация равна сумме деформаций отдельных кристаллитов и зависит от текстуры материала, т.е. распределения зерен по ориентациям. Учитывая, что каждый кристаллит с кубической решеткой может содержать до 24 различных вариантов мартенсита, для деформации поликристалла при одноосном нагружении в первом приближении можно записать выражение

$$\varepsilon(T, \sigma) \sim \xi_1 \int_{-m_{\max}}^{m_{\max}} \varphi(T, \sigma, m) f(m) dm, \quad (4.6)$$

где  $f(m)$  — функция распределения зерен по ориентациям.

## 4.2. Эффект памяти формы

Как видно из рис. 15 (кривые 3 и 3'), при разгрузке кристалла необратимая деформация может быть порядка  $\varepsilon_m = m_1 \xi_1$ . При значениях  $\xi_1 = 0,05 - 0,15$ , характерных для металлических сплавов, и  $m_1 = m_{\max} = 0,5$  "замороженная" сверхупругая деформация может быть величиной порядка 5–10%. Самое удивительное свойство этих сплавов состоит в том, что всю их деформацию можно восстановить ("разморозить") простым нагревом сплава выше критической температуры. Температурная обратимость сверхупругой деформации и составляет содержание такого важного для приложений явления как *эффект памяти формы* (ЭПФ) [4, 26, 31].

На рисунке 16а приведена схема наблюдения эффекта памяти формы, а именно деформирование сплава при температуре ниже  $T_c$  до деформации, например,  $\varepsilon_m$  (указано стрелкой) с последующим нагревом деформированного сплава до температуры выше критической. Кривая на рис. 16а демонстрирует температурную зависимость восстанавливаемой деформации [135]

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[ 1 + \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right) \right]^{-1} \quad (4.7)$$

при  $B = 10^2$ ,  $\sigma_f/\sigma_M = 5 \times 10^{-2}$ . Если напряжение  $\sigma_f$  содержит некоторую долю внутренних упругих микронапряжений, снимающих температурную изотропность пре-



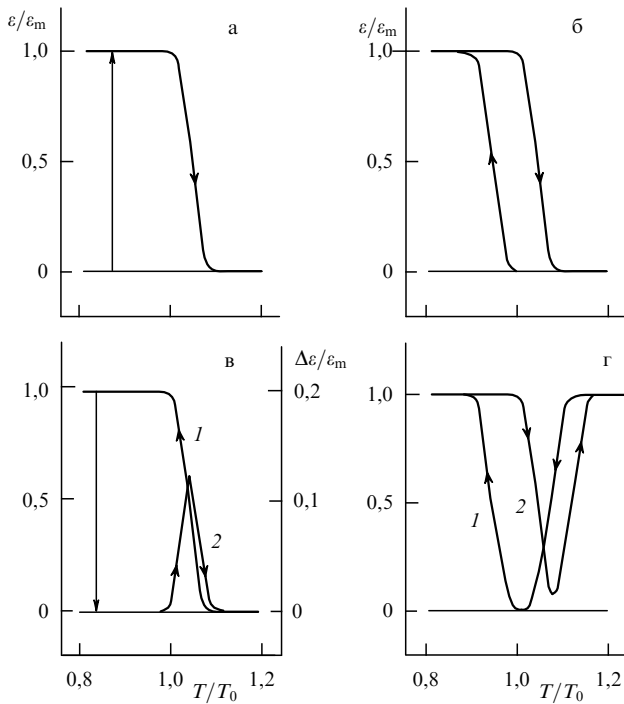


Рис. 16. Виды эффектов памяти формы: однократный (а), многократный (б), реверсивный (в), мартенситно-аустенитный (г).

вращения, то при новом уменьшении температуры возможно восстановление прежней деформации деформированного при низкой температуре сплава. Такая процедура может быть повторена многократно, как это видно из рис. 16б, иллюстрирующего многократный эффект памяти формы.

При другой последовательности операций деформирования и изменения температуры возможен реверсивный эффект памяти формы. Последовательность операций такова: охлаждение сплава под нагрузкой ниже  $T_c$  (кривая 1 на рис. 16в) с последующей его разгрузкой (указана стрелкой), деформирование кристалла напряжением противоположного знака до полной компенсации первой деформации, а затем нагрев кристалла выше  $T_c$ . Этот нагрев приводит к частичному восстановлению как первичной, так и вторичной, противоположной по знаку деформации, что иллюстрируется кривой 2, полученной суммированием первичной и вторичной деформаций памяти формы. Как видно из рис. 16в, суммарная деформация  $\Delta \epsilon$  вследствие частичной компенсации этих деформаций оказывается меньше, чем первичная и вторичная деформации по отдельности.

В [31, 135] описаны и другие последовательности операций деформирования и нагрева – охлаждения кристалла с памятью формы, когда его нагружение осуществляется, например, в аустенитном состоянии, а восстановление формы происходит при повышении температуры. Пример комплексной мартенситно-аустенитной памяти формы демонстрируют кривые 1 и 2 на рис. 16г. Присущая эффекту памяти формы гибкость, технологичность и программируемость лежит в основе его многочисленных приложений.

**4.3. Гистерезис кривых напряжение – деформация**

Кривая напряжение – деформация является одной из основных характеристик кристалла с памятью формы,

отражающая на макроуровне происходящее в нем термоупругое мартенситное превращение. При циклическом характере нагружения вследствие гистерезиса превращения кривые приобретают характерную петлеобразную форму. Ниже будет проанализировано, как размытие фазового перехода влияет на изменение характера гистерезисных петель.

В случае точечного, неразмытого фазового перехода, принимая во внимание (2.4б) и (2.24) ( $q = 0$ ) и условие равновесия фаз (2.6), имеем следующую зависимость напряжения от деформации:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = -\left(1 - \frac{1}{2}g\right) \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - \frac{1}{2}g \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right)^3 + \frac{1}{2} \frac{T}{T_0} \ln \frac{1 + \epsilon/\epsilon_0}{1 - \epsilon/\epsilon_0}, \quad (4.8)$$

где  $\sigma_0 = U_0/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_0 = \zeta_1$ .

На рисунке 17а показаны кривые напряжение – деформация согласно (4.8) при циклическом нагружении в случае фазовых переходов второго рода ( $g = 0$ ). При  $g > 0,5$ , т.е. фазовом переходе первого рода, картина существенно не изменяется. Видно, что при температурах выше критической ( $T_c = T_0$ ) зависимости  $\sigma(\epsilon)$  (кривые 1 и 2) имеют нелинейный характер, но гистерезис отсутствует. Гистерезис появляется при температурах ниже критической (кривые 3 и 4) и обусловлен существованием диапазона нестабильных деформаций (штриховые кривые), когда коэффициент деформационного упрочнения  $d\sigma/d\epsilon$  приобретает отрицательные значения.

Иной характер имеют петли гистерезиса при размытом мартенситном переходе. Принимая во внимание (4.4) и циклический характер нагружения, в этом случае имеем

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_m} + \frac{T - T_c}{T_c} + B^{-1} \ln \frac{1 + \epsilon/\epsilon_m}{1 - \epsilon/\epsilon_m}. \quad (4.9)$$

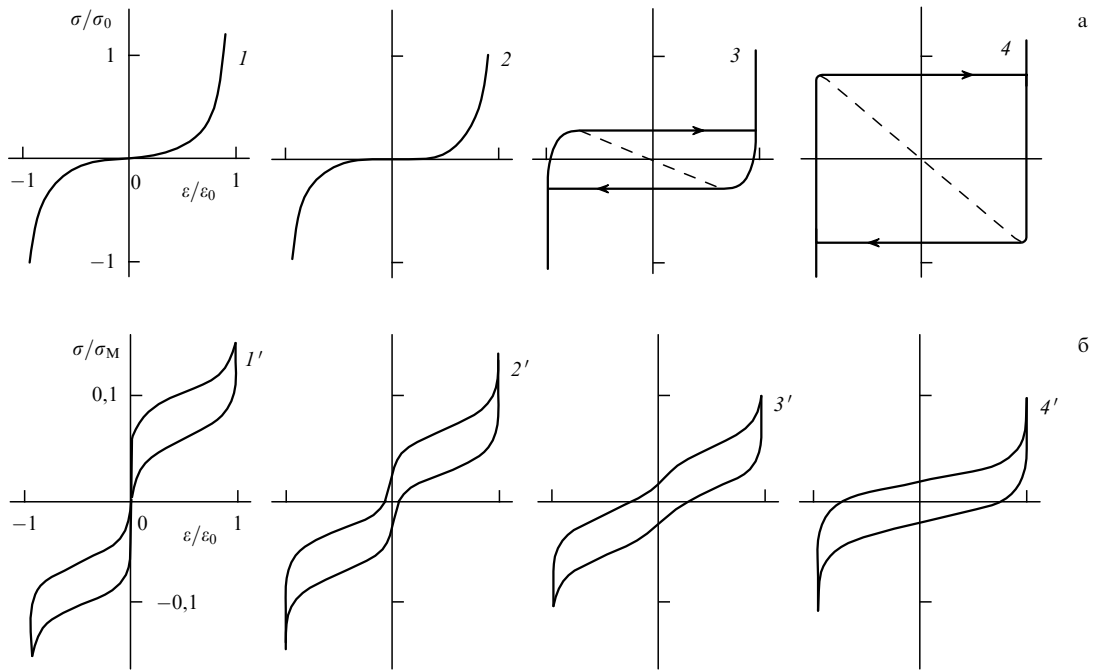
На рисунке 17б показаны зависимости  $\sigma(\epsilon)$  при разных температурах согласно этому выражению при  $B = 10^2$ ,  $\sigma_f/\sigma_m = 2 \times 10^{-2}$ . Видно, что по мере снижения температуры деформирующие напряжения уменьшаются, тогда как при точечном переходе они возрастают.

Далее, при размытом переходе отсутствует четко обозначенная температура, когда на кривых возникает гистерезис. Наконец, кривые напряжение – деформация при размытом переходе имеют стабильный характер при всех деформациях ( $d\sigma/d\epsilon > 0$ ), поскольку для увеличения объема мартенситной фазы требуется приложение все более высокого напряжения вследствие взаимодействия межфазных границ с препятствиями.

**4.4. Акустопластический эффект**

Как показывает опыт [107, 108], приложение к кристаллу, испытывающему термоупругий мартенситный переход, наряду с постоянным напряжением  $\sigma$  переменного напряжения  $\sigma_a \cos \omega t$  звуковой или ультразвуковой частоты приводит к изменению деформирующего напряжения. Это явление ранее наблюдалось и широко исследовалось в случае обычной дислокационной пластичности и получило название *акустопластического эффекта* (АПЭ) [154–158]. Очевидно, что акустическое воздействие на кристалл влияет на кинетику фазового перехода и способствует приросту или убыли сверхупругой деформации.

В условиях одноосной деформации с постоянной скоростью  $\dot{\epsilon}_0$  полная деформация кристалла  $\epsilon$  равна



**Рис. 17.** Гистерезис кривых напряжение – деформация в случае точечных (а) и размытых (б) переходов при температурах  $T/T_0$ , равных 1,1 (1), 1,0 (2), 0,5 (3), 0,1 (4), и температурах  $T/T_c$ , равных 1,08 (1'), 1,05 (2'), 1,03 (3'), 1,0 (4').

сумме упругой деформации  $\sigma/E$  (где  $E$  — модуль упругости) и сверхупругой, или псевдоупругой, деформации  $\varepsilon_p(T, \sigma)$ :

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 t = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_p(\sigma, T). \quad (4.10)$$

Сверхупругая деформация  $\varepsilon_p$  определяется выражением (4.3). При нагружении кристалла акустическими напряжениями деформация кристалла

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_p^{\sim}(T, \sigma, \sigma_a), \quad (4.11)$$

где (с учетом суперпозиции постоянных и колебательных напряжений)

$$\varepsilon_p^{\sim}(T, \sigma, \sigma_a) = \int_0^{2\pi} \varepsilon_p(T, \sigma + \sigma_a \cos \omega t) d(\omega t). \quad (4.12)$$

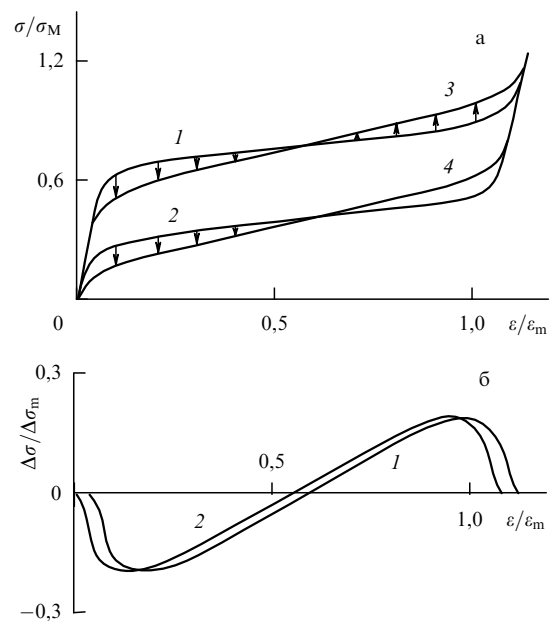
На рисунке 18а приведены кривые нагружения и разгрузки кристалла в отсутствие (кривые 1 и 2) и при наличии (кривые 3 и 4) воздействия на него акустических колебаний с амплитудой  $\sigma_a = 0,2\sigma_M$ . Кривые построены в соответствии с уравнениями (4.10) и (4.11) при  $T/T_c = 1,3$ ,  $B = 40$ ,  $m_1 = 0,5$ ,  $\sigma_f/\sigma_M = 0,1$ ,  $\sigma_M/E\varepsilon_m = 0,1$ ,  $\varepsilon_m = m_1 \xi_1$ .

Из рисунка видно, что приложение колебательного напряжения вызывает изменение среднего деформирующего напряжения. Это изменение может быть как в сторону уменьшения напряжения, так и в сторону его увеличения. Согласно (4.10) и (4.11) акустопластический эффект равен

$$\Delta\sigma(T, \sigma, \sigma_a) = \sigma^{\sim} - \sigma = E [\varepsilon_p(T, \sigma) - \varepsilon_p^{\sim}(T, \sigma, \sigma_a)]. \quad (4.13)$$

Он зависит от температуры, текущего деформирующего напряжения и амплитуды колебаний. На рисунке 18б

приведена зависимость акустопластического эффекта от деформирующего напряжения при нагружении (кривая 1) и разгрузке (кривая 2) кристалла, где  $\Delta\sigma_m = E\varepsilon_m$ . В отличие от обычного дислокационного акустопластического эффекта при мартенситном превращении колебательное воздействие на кристалл может приводить не только к снижению деформирующего напряжения, но и к его повышению.



**Рис. 18.** Кривые сверхупругой деформации в отсутствие (1, 2) и при наличии (3, 4) акустических колебаний (а) и акустопластического эффекта при нагружении (1) и разгрузке (2) кристалла (б).

Инверсия знака акустопластического эффекта при больших напряжениях вызвана тем, что при малых напряжениях [159]

$$\Delta\sigma \sim \Delta\sigma_m \varphi(T, \sigma) \left[ 1 - I_0 \left( B \frac{m_1 \sigma_a}{\sigma_m} \right) \right] < 0, \quad (4.14a)$$

а при больших напряжениях

$$\Delta\sigma \sim \Delta\sigma_m \varphi^{-1}(T, \sigma) \left[ I_0 \left( B \frac{m_1 \sigma_a}{\sigma_m} \right) - 1 \right] > 0, \quad (4.14б)$$

где  $I_0(x)$  — модифицированная функция Бесселя нулевого ранга. Из формул (4.14) следует, что с ростом амплитуды колебательного напряжения  $\sigma_a$  акустопластический эффект возрастает.

**4.5. Влияние гидростатического давления**

В качестве еще одного примера влияния внешних воздействий на мартенситное превращение рассмотрим влияние гидростатического давления на связанную с таким превращением сверхупругую деформацию. Влияние гидростатического давления на термоупругое мартенситное превращение обусловлено тем, что согласно (2.24) оно влияет на фазовое равновесие в кристалле, если структурное превращение сопровождается дилатацией решетки  $\xi_0$ .

Зависимость объемной доли мартенситной фазы от давления  $P$  с учетом (2.24) можно записать в виде

$$\varphi(T, P) = \left[ 1 + \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} + \frac{P}{P_0} \right) \right]^{-1}, \quad (4.15)$$

где  $P_0 = q/\xi_0$ . При  $\xi_0 < 0$  приложение к кристаллу гидростатического давления будет вызывать уменьшение в нем количества мартенсита.

На рисунке 19а показаны температурные зависимости объемной доли мартенсита в отсутствие (кривая 1) и

при наличии (кривая 2) гидростатического давления при  $B = 40$ . Приложение к кристаллу в точке  $a$  давления  $P = 0,08P_0$  вызывает скачкообразное уменьшение доли мартенсита  $ab$  на  $\Delta\varphi = 0,6$ . Рисунок 19б демонстрирует зависимости  $\varphi(P)$  при разных температурах согласно (4.15). Такого типа зависимости наблюдались экспериментально на сплаве Fe–Ni–C [160]. В соответствии с (4.15) характеристическая температура перехода в зависимости от знака  $\xi_0$  линейно возрастает [105] или уменьшается [104] с ростом давления.

Гидростатическое давление оказывает влияние и на деформационные свойства кристаллов с памятью формы [104, 106]. На рисунке 19в показаны температурные зависимости деформации памяти формы согласно (4.15) в отсутствие (кривая 1) и при наличии (кривая 2) гидростатического давления. Приложение в точке  $a$  гидростатического давления  $P = 0,08P_0$  вызывает задержку по температуре  $ab$  деформации при повторном эффекте памяти формы. Такого типа ступеньки на кривых эффекта памяти формы при приложении гидростатического давления наблюдались в [104, 106].

Рисунок 19г демонстрирует влияние всестороннего давления на кривую сверхупругой деформации

$$\varepsilon(T, \sigma, P) = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_m \left\{ \left[ 1 + \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma}{\sigma_m} + \frac{P}{P_0} \right) \right]^{-1} - \left[ 1 + \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} + \frac{\sigma}{\sigma_m} + \frac{P}{P_0} \right) \right]^{-1} \right\} \quad (4.16)$$

в отсутствие (кривая 1) и при наличии (кривая 2) давления ( $\sigma_m/E\varepsilon_m = 0,1, B = 40, T/T_c = 1,2$ ). Видно, что снятие в точке  $a$  давления  $P = 0,08P_0$  вызывает скачок сверхупругой деформации  $ab$ . Такого типа скачки на кривых сверхупругой деформации сплава TiNi при снятии и приложении всестороннего давления зафиксированы в [106].

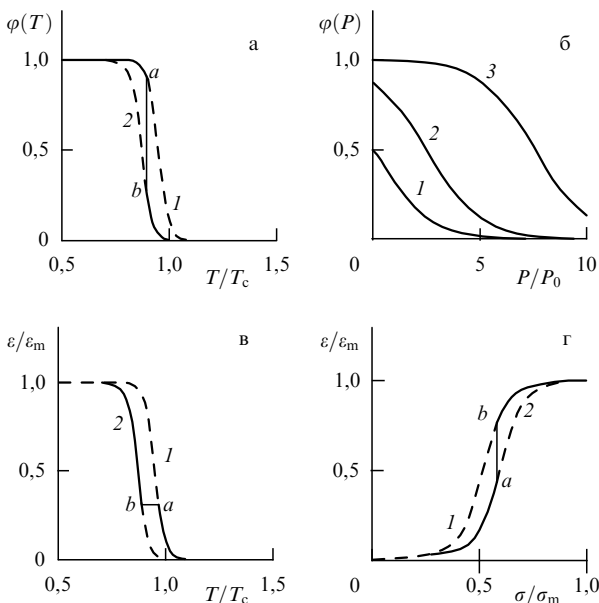
**5. Внутреннее трение в кристаллах с памятью формы**

Как показывают многочисленные эксперименты, в кристаллах с памятью формы имеются специфические механизмы рассеяния энергии при механических колебаниях. Они связаны с движением межфазных и двойниковых границ. Наиболее исследовано в настоящее время низкочастотное ( $1-10^3$  Гц), или так называемое переходное, внутреннее трение [90, 161–167]. Недавно были получены результаты и по высокочастотному ( $10^2$  кГц) внутреннему трению в этих кристаллах [107, 108].

**5.1. Низкочастотное внутреннее трение**

Низкочастотное внутреннее трение возникает в процессе изменения (повышения или понижения) температуры в области температур мартенситного перехода. Оно определяется энергией, рассеиваемой переменным напряжением  $\sigma_a$  за цикл колебаний:  $\Delta W = \sigma_a \Delta\varepsilon$ , где  $\Delta\varepsilon = \xi_1 \Delta\varphi$  и  $\Delta\varphi = (d\varphi/dT)\Delta T$  — сверхупругая деформация и приращение объемной доли мартенсита при изменении температуры  $\Delta T = \dot{T}/\omega_0$  за период колебаний  $\omega_0^{-1}$ ,  $\dot{T}$  — скорость изменения температуры.

Принимая во внимание, что в отсутствие превращения энергия колебаний  $W = (2\sigma_a)^2/E$ , для низкочастотного внутреннего трения получаем следующее соот-



**Рис. 19.** Зависимости объемной доли мартенситной фазы от температуры (а) при  $P = 0$  (1),  $P = 0,08P_0$  (2) и давления (б) при  $T/T_c$ , равных 0,95 (1), 0,9 (2), 0,8 (3); зависимости деформации памяти формы от температуры (в) и сверхупругой деформации от напряжения (г) при  $P = 0$  (1),  $P = 0,08P_0$  (2).

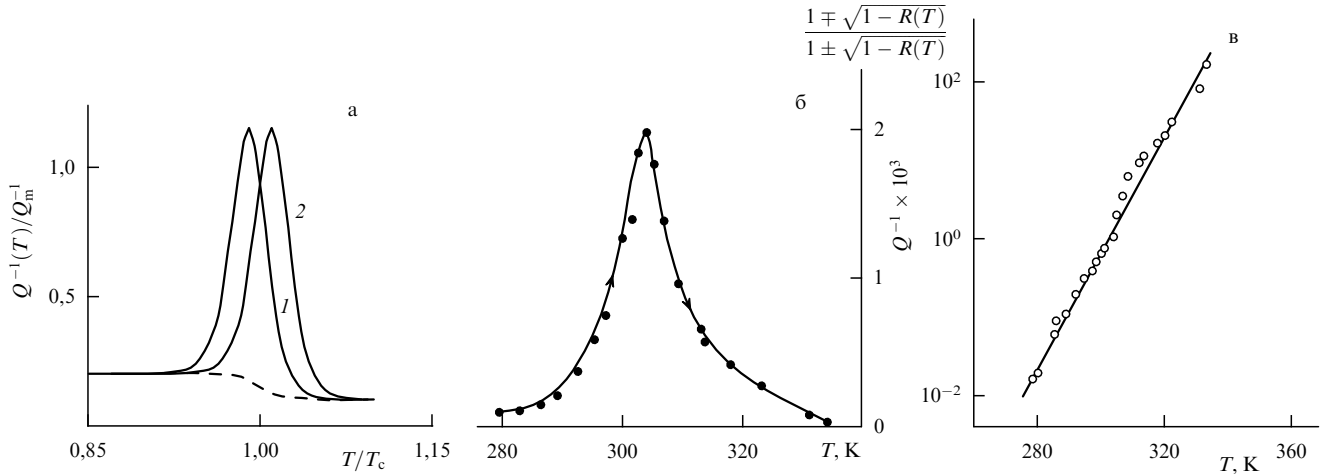


Рис. 20. Температурные зависимости низкочастотного внутреннего трения: (а) при прямом (1) и обратном (2) мартенситном превращении согласно (5.16) и (5.2); (б) в сплаве Au–Cd [162]; (в) обработка результатов (б) согласно (5.3).

ношение [161, 163]

$$Q^{-1}(T) = \frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{2} \frac{\xi_1 E}{\sigma_a} \frac{\dot{T}}{\omega_0} \frac{d\varphi}{dT}. \quad (5.1a)$$

Учитывая далее (2.21) и (2.17), находим, что согласно теории размытых мартенситных переходов [136]

$$Q^{-1}(T) = 4Q_m^{-1} \varphi(T) [1 - \varphi(T)], \quad Q_m^{-1} = \frac{1}{8} \frac{\xi_1 E}{\sigma_a} \frac{\dot{T}}{\omega_0 T_c}. \quad (5.1б)$$

На рисунке 20а приведена температурная зависимость коэффициента низкочастотного внутреннего трения при нагреве (кривая 1) и охлаждении (кривая 2) согласно (5.16) ( $B = 10^2$ ) с учетом (2.17) и пиннинга межфазных границ ( $\sigma_f/\sigma_M = 2 \times 10^{-2}$ ), а также наличия низкочастотного внутреннего трения в монофазных состояниях мартенсита ( $Q_M^{-1}$ ) и аустенита ( $Q_A^{-1}$ ):

$$Q^{-1}(T) = Q_M^{-1} \varphi + Q_A^{-1} (1 - \varphi) + 4Q_m^{-1} \varphi (1 - \varphi). \quad (5.2)$$

Штриховая кривая иллюстрирует температурную зависимость  $Q^{-1}$  в отсутствие низкочастотного внутреннего трения ( $Q_M^{-1}/Q_m^{-1} = 0,2$ ,  $Q_A^{-1}/Q_m^{-1} = 0,1$ ). Такого типа гистерезисные кривые характерны для опытов по низкочастотному внутреннему трению в сплавах с памятью формы [162–164].

На рисунке 20б показана температурная зависимость коэффициента внутреннего трения в сплаве Au–Cd [162] за вычетом фоновой составляющей вследствие трения в монофазных состояниях мартенсита и аустенита. Чтобы установить соответствие температурной зависимости коэффициента внутреннего трения в этом сплаве соотношению (5.16) последнее удобно переписать в виде выражения

$$\ln \frac{1 \mp \sqrt{1-R(T)}}{1 \pm \sqrt{1-R(T)}} = B \frac{T - T_c}{T_c}, \quad R(T) = \frac{Q^{-1}(T)}{Q_m^{-1}}. \quad (5.3)$$

Обработка результатов для сплава Au–Cd согласно (5.3) приведена на рис. 20в, из которого видно, что в координатах (5.3) температурная зависимость внутреннего трения в этом сплаве имеет действительно прямолинейный характер. По наклону прямой находим, что  $B = 51$ .

Экспериментальные данные подтверждают в согласии с соотношением (5.16) зависимость низкочастотного внутреннего трения от скорости изменения температуры [163, 164], частоты и амплитуды колебаний [165] и концентрации  $C$  дисперсных частиц в кристалле [91]. Последнее обстоятельство обусловлено (см. (2.17) и (2.22)) зависимостью размытия мартенситного перехода от концентрации препятствий:  $\Delta T_M \propto B^{-1} \propto C$  [114].

## 5.2. Высокочастотное внутреннее трение

Высокочастотное внутреннее трение на частоте  $10^2$  кГц наблюдалось в кристаллах сплава CuAlNi [166, 167] при постоянных температуре и напряжении  $\sigma$ . Затухание высокочастотных колебаний с амплитудой  $\varepsilon_a = \sigma_a/E$  связано с гистерезисными потерями. Для декремента колебаний при гистерезисном внутреннем трении имеем выражение

$$\delta_h = \frac{\Delta W_h}{W}.$$

Здесь

$$\Delta W_h = \int_0^{2\sigma_a} \sigma_{\sim} d\varepsilon_p = \sigma_{\sim} \varepsilon_p \Big|_0^{2\sigma_a} - \int_0^{2\sigma_a} \varepsilon_p d\sigma_{\sim}, \quad (5.4)$$

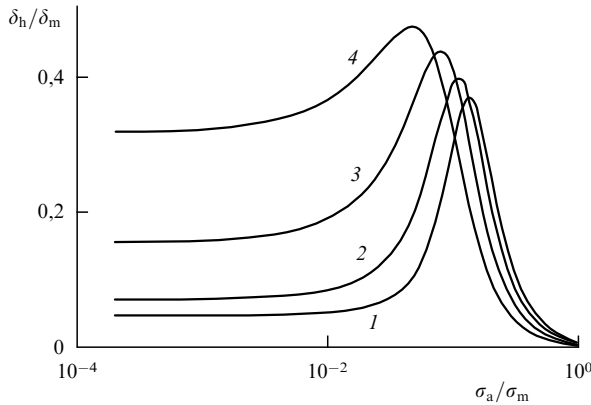
$W = (2\sigma_a)^2/E$ , а псевдоупругая деформация  $\varepsilon_p(T, \sigma + \sigma_{\sim})$  определяется выражением (4.3), где  $\sigma_{\sim}$  — величина колебательных напряжений.

Подставляя деформацию в (5.4) и вычисляя интеграл, получаем зависимость декремента от температуры, напряжения и амплитуды колебательных напряжений [159]:

$$\delta_h(T, \sigma, \sigma_a) = \frac{\delta_m}{s_a^2} \left\{ \left[ \frac{2s_a}{1 + A_- \exp(-2s_a)} - \frac{2s_a}{1 + A_+ \exp(2s_a)} \right] - \left[ \ln \frac{\exp(2s_a) + A_-}{1 + A_-} + \ln \frac{\exp(-2s_a) + A_+}{1 + A_+} \right] \right\}, \quad (5.5a)$$

где

$$\delta_m = \frac{\varepsilon_m}{2} B \frac{E}{\sigma_m}, \quad s_a = B \frac{\sigma_a}{\sigma_m}, \quad A_{\mp}(T, \sigma, \sigma_a) = \exp B \left( \frac{T - T_c}{T_c} \mp \frac{\sigma}{\sigma_m} \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right). \quad (5.5б)$$



**Рис. 21.** Амплитудные зависимости гистерезисного внутреннего трения при напряжениях  $\sigma/\sigma_m$ , равных  $2 \times 10^{-2}$  (1),  $10^{-1}$  (2),  $2 \times 10^{-1}$  (3) и  $3 \times 10^{-1}$  (4).

На рисунке 21 показаны амплитудные зависимости внутреннего трения ( $B = 40$ ,  $T/T_c = 1,1$ ,  $\sigma_f/\sigma_M = 10^{-2}$ ) согласно (5.5а) при различных напряжениях  $\sigma/\sigma_m$  в процессе нагружения кристалла. Видно, что на кривых  $\delta_h(\sigma_a)$  в соответствии с результатами [166, 167] имеются участки амплитудно-независимого и амплитудно-зависимого внутреннего трения. Для CuAlNi-сплава  $\sigma_m \approx \approx 40$  МПа [29],  $E = 6,7 \times 10^4$  МПа и, следовательно, началу амплитудно-зависимого внутреннего трения, согласно приведенным на рис. 21 данным, соответствует деформация  $\varepsilon_a = \sigma_a/E \approx 6 \times 10^{-6}$  [166, 167].

Из общего выражения (5.5а) следует, что при  $\sigma_a \rightarrow 0$  амплитудно-независимое внутреннее трение определяется выражением

$$\delta_h(T, \sigma, 0) = \delta_m \left\{ \left[ 1 + \cosh B \left( \frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma}{\sigma_m} \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right) \right]^{-1} + \left[ 1 + \cosh B \left( \frac{T - T_c}{T_c} + \frac{\sigma}{\sigma_m} \pm \frac{\sigma_f}{\sigma_M} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (5.6)$$

Как следует из (5.6), зависимость декремента от напряжения имеет вид кривой с максимумом при напряжении  $\sigma \approx [(T - T_c)/T_c] \sigma_m$ , если  $T > T_c$ , или  $\sigma \approx [(T_c - T)/T_c] \sigma_m$ , если  $T < T_c$ .

Что касается температурной зависимости амплитудно-независимого внутреннего трения, то согласно (5.6) при  $\sigma = \sigma_f = 0$  оно имеет максимальное значение вблизи критической температуры  $T_c$ . По мере роста напряжения температурная зависимость становится неоднозначной: слева и справа от критической температуры возникают два максимума внутреннего трения [159].

## 6. Универсальный характер размытых фазовых переходов

В разделах 4 и 5 было продемонстрировано, что теория размытых фазовых переходов как в качественном, так и количественном отношении достаточно удовлетворительно описывает экспериментальные данные по термоупругим мартенситным превращениям в кристаллах с памятью формы. В настоящем разделе будет показано, что эта теория имеет довольно универсальный характер и на феноменологическом уровне способна описать и

другие виды переходов (сегнетоэлектрические, сегнетоэластические) и их влияние на свойства соответствующих кристаллов. Эта универсальность обусловлена возникновением в процессе переходов межфазных границ и, следовательно, возникновением гетерофазного состояния кристалла.

### 6.1. Акустическая эмиссия

О возникновении межфазных границ и гетерофазного состояния кристалла во время мартенситного превращения можно судить по акустической эмиссии, сопровождающей это превращение [168, 169]. Как показывают наблюдения, акустическая эмиссия связана с возникновением, расширением и исчезновением отдельных пластинок мартенсита. Для установления связи между динамикой акустической эмиссии и динамикой мартенситного превращения существенным моментом является то, что полное время акустической эмиссии  $t_A$  составляет постоянную долю от полного времени перехода  $t_A/t_M \sim \sim 10^{-3}$  независимо от состава сплава и скорости изменения температуры [169].

Учитывая, что  $t_A/t_M \sim \Delta V_A/V$  (где  $\Delta V_A$  — доля объема мартенсита, формирование которого связано с акустической эмиссией), имеем соотношение между числом акустических импульсов  $N_A \propto \Delta V_A \propto V \propto \varphi$  и объемной долей мартенситной фазы  $\varphi(T)$ :

$$\frac{N_A}{N_\Sigma} = \varphi(T), \quad (6.1)$$

где  $N_\Sigma$  — общее число акустических импульсов во время перехода.

Наряду с числом импульсов при акустических измерениях определяется также скорость их эмиссии  $\dot{N}_A$  (число импульсов в единицу времени). Как показывает опыт [168], в процессе превращения скорость эмиссии импульсов  $\dot{N}_A$  вначале растет, достигает максимума  $\dot{N}_{\max}$ , а затем снижается до нуля. Принимая во внимание, что при термоупругом превращении

$$\dot{N}_A = \frac{dN_A}{dT} \dot{T} \propto \frac{d\varphi}{dT},$$

находим уравнение, описывающее динамику акустической эмиссии в процессе превращения [136]:

$$\frac{\dot{N}_A}{\dot{N}_{\max}} = 4 \frac{N_A}{N_\Sigma} \left( 1 - \frac{N_A}{N_\Sigma} \right). \quad (6.2)$$

Таким образом, имея экспериментальные зависимости  $\dot{N}_A/\dot{N}_{\max} = f_A(T)$  и  $N_A/N_\Sigma = f_N(T)$ , с помощью уравнения (6.2) можно установить, насколько они согласуются с динамикой превращения.

На рисунке 22 приведены результаты обработки данных по акустической эмиссии в процессе прямого и обратного мартенситных переходов в сплаве CuAlNi [168]. Видно, что при прямом переходе хорошее согласие теории и эксперимента наблюдается на восходящем участке зависимости (6.2), а при обратном переходе — на нисходящем. При прямом переходе это соответствует начальной стадии образования мартенсита, а при обратном переходе — заключительной стадии образования аустенита. Несоответствие теории и эксперимента на некоторых стадиях превращения может быть обусловлено нерегулярностью и сильной гетерогенностью процесса фазового превращения в сплаве CuAlNi.

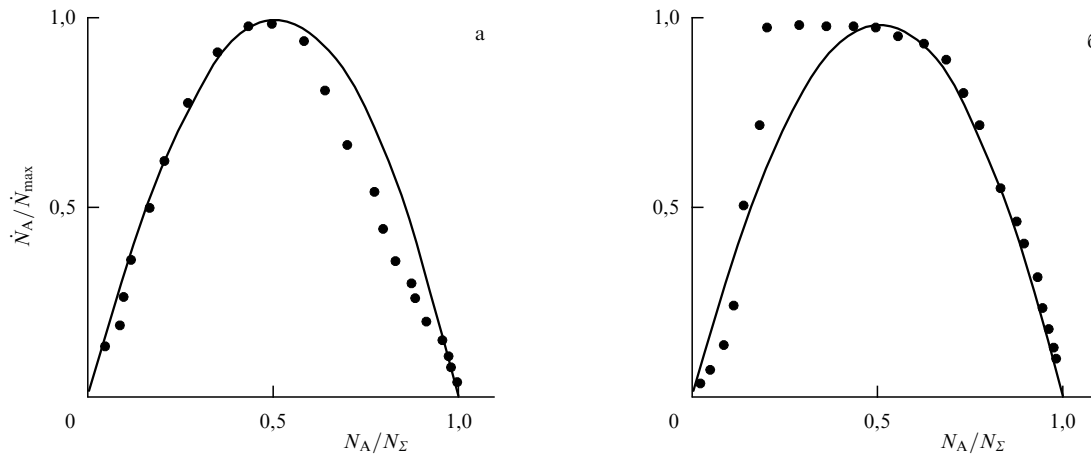


Рис. 22. Зависимость числа акустических импульсов в единицу времени  $\dot{N}_A$  от их числа  $N_A$  при прямом (а) и обратном (б) мартенситных переходах в сплаве CuZnAl [168]. Кривые соответствуют соотношению (6.2).

### 6.2. Скачки поляризации

При фазовых переходах в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках наблюдаются скачки поляризации (скачки Баркгаузена) [170–173]. Число скачков  $N_P$  увеличивается пропорционально поляризации кристалла  $P$  [13]. Предполагая, что величина  $P$  изменяется пропорционально объему кристалла, подвергнутому поляризации, находим

$$\frac{N_P}{N_\Sigma} = \varphi(\sigma), \quad (6.3)$$

где  $N_\Sigma$  — суммарное число скачков по завершении процесса сегнетоэластического перехода,  $\varphi(\sigma)$  — относительная доля объема кристалла, подвергшаяся поляризации под действием механического напряжения  $\sigma$ . Далее, принимая во внимание, что  $dN_P/d\sigma \propto d\varphi/d\sigma \propto \varphi(1-\varphi)$ , аналогично (6.2) получаем

$$\frac{1}{N_\Sigma} \frac{dN_P}{d\sigma} = B_P \frac{N_P}{N_\Sigma} \left(1 - \frac{N_P}{N_\Sigma}\right), \quad (6.4)$$

где  $B_P$  — постоянная, определяющая количественную связь скачков с кинетикой превращения.

На рисунке 23а приведены результаты обработки в соответствии с (6.4) зависимостей  $dN_P/d\sigma = f_P(\sigma)$  и  $N_P/N_\Sigma = f_N(\sigma)$  для кристаллов сегнетовой соли [170], где  $(dN_P/d\sigma)_{\max} = B_P N_\Sigma/4$ . Видно хорошее согласие теории и эксперимента.

В сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках действие механического напряжения на кристалл в смысле его поляризации эквивалентно действию на него электрического поля. Это означает, что скачки поляризации при приложении к кристаллу электрического поля  $E$  должны подчиняться уравнению, аналогичному (6.4). На рисунке 23б приведены результаты обработки данных [172] по скачкам поляризации в кристаллах триглицинсульфата в соответствии с уравнением

$$\frac{1}{N_\Sigma} \frac{dN_P}{dE} = B_E \frac{N_P}{N_\Sigma} \left(1 - \frac{N_P}{N_\Sigma}\right). \quad (6.5)$$

Видно качественное соответствие между теорией и экспериментом.

### 6.3. Диэлектрическая проницаемость

Как уже отмечалось в разделе 2.3, сегнетоэлектрические переходы в реальных материалах имеют размытый

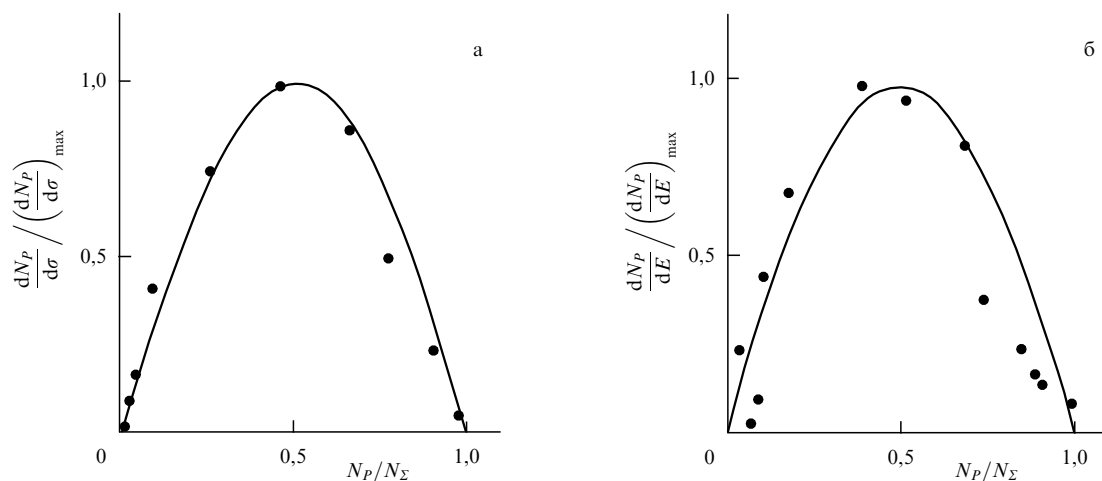


Рис. 23. Интенсивность скачков поляризации при механическом нагружении кристалла сегнетовой соли [170] (а) и приложении электрического поля к кристаллу триглицинсульфата [172] (б) в зависимости от числа скачков. Кривые — согласно (6.4) и (6.5) соответственно.

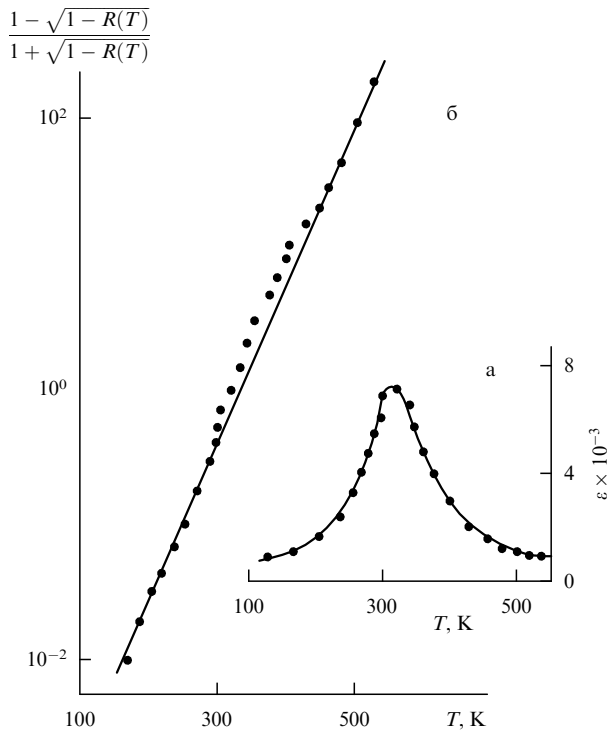


Рис. 24. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в цирконате-титанате свинца [126] (а) и обработка ее в координатах (6.11) (б).

характер. В качестве примера на рис. 24а показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости в цирконате-титанате свинца  $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ , в который для увеличения размытия перехода добавлено 11 % магниебата свинца  $Pb(Mg_{0,33}Nb_{0,67})O_3$  [126]. В соответствии с теорией размытых переходов поляризация кристалла

$$P = \bar{p} \varphi(T, E),$$

где согласно (2.24)

$$\varphi(T, E) = \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{\omega}{kT} \left( q \frac{T - T_c}{T_c} - \bar{p}E \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (6.6)$$

Для диэлектрической проницаемости

$$\epsilon(T, E) = 1 + 4\pi \frac{dP}{dE} = 1 + 4\pi \bar{p} \frac{d\varphi}{dE} \quad (6.7)$$

при  $E \rightarrow 0$  получаем выражение

$$\epsilon(T) = 1 + 4\epsilon_m \varphi(T) [1 - \varphi(T)]. \quad (6.8)$$

Здесь  $\epsilon_m = \pi \omega \bar{p}^2 / kT_c$ ,  $\omega$  — размер области Кенцига [129–134]. Подставляя в (6.8) соотношение (6.6), находим окончательно

$$\epsilon(T) = 1 + \epsilon_m \cosh^{-2} \frac{T - T_c}{\Delta T_\epsilon}, \quad (6.9)$$

где  $\Delta T_\epsilon = 2T_c/B$  — размытие перехода по температуре.

Из соотношения (6.9) следует, что вблизи  $T \sim T_c$  величина, обратная диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ,

изменяется с температурой по параболическому закону:

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon - 1} = \cosh^2 \frac{T - T_c}{\Delta T_\epsilon} \sim 1 + \left( \frac{T - T_c}{\Delta T_\epsilon} \right)^2, \quad (6.10)$$

в соответствии с экспериментом [126, 128].

Согласие между теорией и экспериментом имеет место и вдали от критической температуры. На рисунке 24б приведены результаты обработки кривой  $\epsilon(T)$ , изображенной на рис. 24а согласно (6.8), в координатах

$$\ln \frac{1 - \sqrt{1 - R(T)}}{1 + \sqrt{1 - R(T)}} = B \frac{T - T_c}{T_c}, \quad R(T) = \frac{\epsilon(T) - 1}{\epsilon_m}. \quad (6.11)$$

Видно, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в координатах (6.11) имеет прямолинейный характер. Из наклона прямой находим, что  $B = 12,5$ ,  $\Delta T_\epsilon = 50$  К,  $T_c = 314$  К.

Таким образом, как и в случае термоупругих структурных превращений, теория размытых фазовых переходов описывает изменение свойств кристалла при сегнетоэлектрическом переходе. Размытие перехода обусловлено наличием препятствий для движения доменных границ. Так, в [174] найдено, что в известном сегнетоэлектрике  $PbTiO_3$  уменьшение размера зерен  $d$  от 81 до 21 нм вызывает полное размытие перехода, т.е. исчезновение максимума на кривой  $\epsilon(T)$ . Действительно, поскольку  $\epsilon_m \propto \omega \propto d^2$ , а  $\Delta T_\epsilon \propto \omega^{-1} \propto d^{-2}$ , измельчение зерен должно способствовать этому процессу.

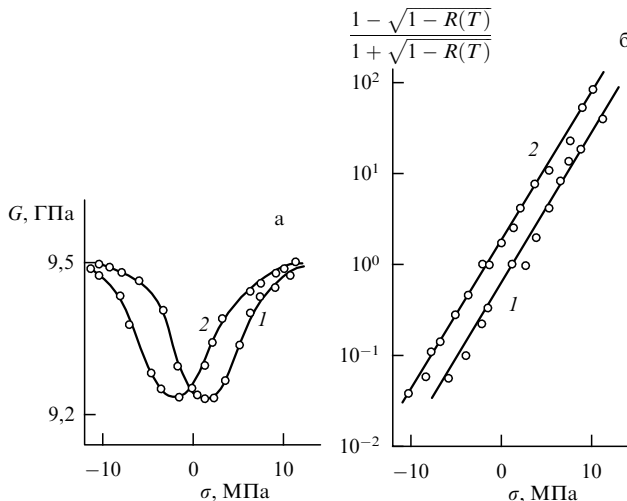
#### 6.4. Сегнетоэластические переходы в высокотемпературных сверхпроводниках

В иттриевом купрате наряду с высокотемпературным (920 К) структурным переходом, связанным с изменением типа решетки (тетрагональной на орторомбическую), имеется еще ряд низкотемпературных структурных превращений. Предполагается, что эти превращения обусловлены высокой лабильностью кислородных атомов и их упорядочением при снижении температуры в тех или иных позициях в орторомбической решетке. О наличии таких структурных превращений свидетельствует существование пиков внутреннего трения вблизи температур 70–110, 210–250 и 370 К [175–178] и сопровождающая эти переходы акустическая эмиссия [179, 180], а также деформационные явления типа эффекта памяти формы [175] и увеличения скорости деформации [181, 182].

В качестве примера на рис. 25а показан гистерезис дефекта модуля сдвига при циклическом изменении напряжения  $\sigma$ , связанный с движением мартенситных двойниковых границ в высокотемпературном сверхпроводнике  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  при температуре 295 К [175]. Для релаксированного модуля сдвига  $G$  имеем соотношение  $G^{-1} = G_0^{-1} + \theta^{-1}$ , где  $G_0$  — нерелаксированный модуль сдвига,  $\theta = \theta(T, \sigma)$  — релаксационная добавка к модулю сдвига, связанная с движением границ. Согласно теории размытых мартенситных переходов релаксационная добавка  $\theta$  определяется выражением (4.5б):

$$\theta^{-1} = 4\theta_m^{-1} \varphi(1 - \varphi),$$

где  $\varphi(T, \sigma)$  — зависящая от температуры и напряжения объемная доля мартенситной фазы, описываемая выра-



**Рис. 25.** Гистерезис дефекта модуля сдвига в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  при циклическом изменении напряжения с частотой 0,1 Гц ( $T = 295$  К) [175] (а) и обработка гистерезисных кривых в координатах (6.14) (б). Кривая 1 — нагрузка, кривая 2 — разгрузка.

жением

$$\varphi(T, \sigma) = \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{\omega}{kT} \left( q \frac{T - T_c}{T_c} + \xi_1(\sigma \pm \sigma_f) \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (6.12)$$

Для сравнения теории с экспериментом удобно рассмотреть силовую зависимость релаксированного модуля сдвига в виде соотношения

$$R(\sigma) = \frac{G^{-1}(\sigma) - G_0^{-1}}{G_{\min}^{-1} - G_0^{-1}} = 4\varphi(\sigma)[1 - \varphi(\sigma)]. \quad (6.13)$$

Здесь  $G_0 = 9,5$  ГПа,  $G_{\min} = 9,24$  ГПа,  $G_{\min}^{-1} = G_0^{-1} + \theta_m^{-1}$ ,  $\theta_m = 337,6$  МПа. Согласно (6.12) и (6.13) зависимость  $G(\sigma)$  в координатах

$$\ln \frac{1 - \sqrt{1 - R(\sigma)}}{1 + \sqrt{1 - R(\sigma)}} = B \frac{T - T_c}{T_c} + B_\sigma(\sigma \pm \sigma_f), \quad (6.14)$$

где  $B_\sigma = \omega \xi_1 / kT$ , должна иметь прямолинейный характер. Как видно из рис. 25б, это действительно имеет место.

## 7. Заключение

Результаты электронно-микроскопических исследований механизма образования зародышей мартенситной фазы и роста (расширения) мартенситных ламелей при термоупругих мартенситных превращениях в металлических сплавах, полученные за последние десятилетия, наряду с традиционным термодинамически равновесным подходом к механизму фазовых превращений позволили обратить внимание на кинетический аспект явления.

Очевидным недостатком чисто термодинамического подхода и классической теории фазовых превращений Гинзбурга–Ландау является то, что в этих теориях рассматриваются только равновесные исходное и конечное состояния системы, в то время как в реальном материале, как показывает опыт, большую роль играют промежуточные кинетически равновесные гетерофазные

состояния, связанные с кинетикой перехода и такими ее проявлениями, как гетерогенный механизм возникновения зародышей новой фазы и взаимодействие межфазных границ с различными структурными дефектами в твердом теле.

Рассмотренная выше теория размытых фазовых переходов учитывает эту кинетическую сторону фазовых превращений в твердых телах, что дает возможность естественным образом учесть влияние структурных факторов на параметры фазового перехода и произвести количественное сопоставление теории с экспериментом. Приведенные в обзоре результаты сопоставления теории с экспериментом на примере мартенситно-сдвиговых, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических переходов свидетельствуют о достаточно универсальном характере теории, ее независимости от вида превращения и феноменологически правильном описании гетерофазного состояния испытывающего фазовый переход материала.

Очевидно, что теория размытых фазовых переходов требует дальнейшего развития в целях превращения ее в инструмент анализа экспериментальных данных, в особенности анализа влияния различных структурных факторов на параметры и кинетику фазовых превращений и свойства испытывающих фазовый переход материалов.

## Список литературы

1. Кравченко Ю Д и др. *ЖТФ* **66** (11) 153 (1996)
2. *Biocompatibility of Clinical Implant Materials* Vol. 1 (Ed. D F Williams) (Boca Raton: CRC Press, 1982)
3. *Эффекты памяти формы и их применение в медицине* (Новосибирск: Наука, 1992)
4. *Shape Memory Alloys* Vol. 1, 2 (Ed. H Funakubo) (New York: Gordon and Breach, 1984) [*Сплавы с эффектом памяти формы* (М.: Металлургия, 1990)]
5. *Материалы с эффектом памяти формы и их применение* (XXIV Межресп. семинар "Актуальные проблемы прочности", 20 и 21 апр. 1992, Санкт-Петербург) (Санкт-Петербург, 1992)
6. Курдюмов Г В, Хандрос Л Г *ДАН СССР* **66** 211 (1949)
7. Kulin S A, Cohen M *Trans. AIMME* **188** 1139 (1950)
8. Reynolds J, Bever M S *Trans. AIMME* **194** 1065 (1952)
9. Bushah R F, Mehl R F *Trans. AIMME* **197** 1251 (1953)
10. Basinski Z S, Christian J W *Acta Metall.* **2** 101, 148 (1954)
11. Курдюмов Г В *ЖТФ* **18** 999 (1948)
12. Bilby B A, Christian J W "Martensitic transformations", in *The Mechanism of Phase Transformations in Metals* (London, 1956) p. 121
13. Билби Б А, Христиан Дж В *УФН* **70** 515 (1960)
14. Кауфман Л, Коэн М "Термодинамика и кинетика мартенситных превращений", в сб. *Успехи физики металлов* № 4 (М.: Металлургиздат, 1961) с. 192
15. Christian J W *J. Phys. (Paris)* **35** (C-37) 65 (1974)
16. Кристиан Дж *Теория превращений в металлах и сплавах* (М.: Мир, 1978)
17. Roitburd A L, Kurdumov G V *Mater. Sci. Eng.* **39** 141 (1979)
18. Nakanishi N *Prog. Mater. Sci.* **24** 143 (1979)
19. Варлимонт Х, Дилей Л *Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота* (М.: Наука, 1980)
20. Корнилов И И, Белоусов О К, Качур Е В *Никелид титана и другие сплавы с эффектом "памяти"* (М.: Наука, 1977)
21. Вейман К М "Бездиффузионные фазовые превращения", в кн. *Физическое металловедение* 3-е изд. Т. 2 (Ред. Р У Кан, П Хаазен) (М.: Металлургия, 1987)
22. Shimizu K "Studies of martensitic transformations in the last 40 years", in *Proc. ICOMAT-92* (Monterey, California, 1993) p. 13
23. Delaey A L et al. *J. Mater. Sci.* **9** 1521, 1545 (1974)
24. Pops H *Metall. Trans.* **1** 251 (1970)
25. Хандрос Л Г, Арбузова И А "Мартенситные превращения, эффект памяти формы и сверхупругость", в сб. *Металлы, электроны, решетка* (Киев: Наукова думка, 1975) с. 109



26. *Shape Memory Effects in Alloys* (Ed. J Perkins) (New York: Plenum Press, 1975) [*Эффекты памяти формы в сплавах* (М.: Металлургия, 1979)]
27. Otsuka K et al. *Acta Metall.* **24** 207 (1976)
28. *Мартенситные превращения. Proc. ICOMAT-77* (Киев: Наукова думка, 1978)
29. Schroeder T A, Wayman C M *Acta Metall.* **27** 405 (1979)
30. Saburi T, Wayman C M *Acta Metall.* **28** 1 (1980)
31. Лихачев В А, Кузьмин С Л, Каменцева З П *Эффект памяти формы* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1987)
32. *Martensitic Transformations. Proc. ICOMAT-89; Mater. Sci. Forum* **56/58** (1990)
33. *Martensitic Transformations. Proc. ICOMAT-92* (Monterey, California, 1993)
34. *Martensitic Transformations. Proc. ICOMAT-95* (Lausaune, 1995); *J. Phys. IV* **5** (C-8, Pt. 1) (1995)
35. *Proc. ESOMAT-97; J. Phys. IV* **7** (C-5) (1997)
36. Лихачев В А, Малнин В Г *Структурно-аналитическая теория прочности* (СПб: Наука, 1993)
37. Волков А Е и др. *ЖТФ* **66** (11) 3 (1996)
38. Ройтбурд А Л *УФН* **113** 69 (1974)
39. Ройтбурд А Л *ФТТ* **25** 33 (1983)
40. Roitburd A L *Mater. Sci. Eng. A* **127** 229 (1990)
41. Барьяхтар В Г, Витебский И М, Яблонский Д А *ФТТ* **19** 347 (1977)
42. Барьяхтар В Г, Витебский И М, Яблонский Д А *ФТТ* **23** 1448 (1981)
43. Silberstein A, Clapp P C *Phys. Rev. B* **38** 9555 (1988)
44. Barsch G R, Krumhansl J A *Metall. Trans. A* **19** 761 (1988)
45. Cook H E *Acta Metall.* **23** 1027 (1975)
46. Falk F Z. *Phys. B* **51** 177 (1983)
47. Falk F J. *Phys. (Paris)* **43** (C-4) 3, 203 (1982)
48. Chan S K, in *Proc. ICOMAT-89; Mater. Sci. Forum* **56/58** 101 (1990)
49. Olson G B, Cohen M *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 75 (1982)
50. Krauss W, Pabi S K, Gleiter H *Acta Metall.* **37** 25 (1989)
51. Wayman C M *Mater. Sci. Forum* **56/58** 1 (1990)
52. Kajiwara S *Metall. Trans. A* **17** 1693 (1986)
53. Кашенко М П, Верещагин В П, Аристова Н В *ФММ* **75** (2) 38 (1993)
54. Saburi T, Nenno T, in *Proc. ICOMAT-86* (Jpn. Inst. Metals, 1986) p. 671
55. Классен-Неклюдова М В *Механическое двойникование кристаллов* (М.: Изд-во АН СССР, 1960)
56. Bilby B A *Philos. Mag.* **44** 782 (1953)
57. Frank F C *Acta Metall.* **1** 15 (1953)
58. Владимирский К В *ЖЭТФ* **17** 530 (1947)
59. Frank F C, van der Merwe J H *Proc. R. Soc. London Ser. A* **198** 205 (1949)
60. Fujita J, Ueda S *Acta Metall.* **20** 759 (1972)
61. Gupta Ch A, Johnson A A, Mukherjee K *Mater. Sci. Eng.* **11** 43 (1973)
62. Mahajan S, Green M L, Brasen D *Metall. Trans. A* **8** 283 (1977)
63. Tadaki T, Kakeshita T, Shimizu K *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 191 (1982)
64. Kikachi T, Kajiwara S *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 109 (1982)
65. Katata T, Saka H *Philos. Mag.* **A 59** 677 (1989)
66. Stoiber J, Gotthardt R, in *Electron Microscopy in Plasticity and Fracture of Materials* (Eds U Messerschmidt et al.) (Berlin: Academic-Verlag, 1989) p. 473
67. Inagaki H Z. *Metallkd* **83** (2) 97, (5) 304 (1992)
68. Howe J M, in *Proc. ICOMAT-92* (Monterey, California, 1993) p. 185
69. Schrivvers D, van Landaut J T, in *Proc. ICOMAT-92* (Monterey, California, 1993) p. 263
70. Hayzelden C et al. *Philos. Mag.* **A 63** 461 (1991)
71. Sato A, Mori T *Mater. Sci. Eng. A* **146** 197 (1991)
72. Hirth J P, Balluffi R W *Acta Metall.* **21** 929 (1973)
73. Olson G B, Cohen M *Metall. Trans. A* **7** 1897 (1976)
74. Соловьев В А, в кн. *Мартенситные превращения. Proc. ICOMAT-77* (Киев: Наукова думка, 1978) с. 93
75. Петров Ю Н, в кн. *Мартенситные превращения. Proc. ICOMAT-77* (Киев: Наукова думка, 1978) с. 64
76. Olson G B *Acta Metall.* **29** 1475 (1981)
77. Christian J W *Metall. Trans. A* **13** 509 (1982)
78. Christian J W, Crocker A G, in *Dislocations in Solids* Vol. 3 (Ed. F R N Nabarro) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1980) p. 165
79. Olson G B, Cohen M, in *Dislocations in Solids* Vol. 7 (Ed. F R N Nabarro) (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1986) p. 295
80. Mendelson S *Mater. Sci. Eng. A* **81** 107 (1986)
81. Christian J W *Mater. Sci. Eng. A* **127** 215 (1990)
82. Бойко В С, Гарбер Р И, Косевич А М *Обратимая пластичность кристаллов* (М.: Наука, 1991)
83. Hirth J P *Metall. Mater. Trans. A* **25** 1885 (1994)
84. Christian J W *Metall. Mater. Trans. A* **25** 1821 (1994)
85. Bergeon N, Guenin G, Esnouf C *J. Phys. IV* **7** (C-5) 125 (1997)
86. Шимизу К, Оцука К, в сб. *Эффекты памяти формы в сплавах* (М.: Наука, 1979) с. 60
87. Wang Y et al. *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 1049 (1981)
88. Koshimizu S, Benoit W *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 679 (1982)
89. Zhao Z Q et al. *Scripta Metallurg. Mater.* **25** 669 (1991)
90. Bidaux J-E, Gremaud G, Benoit W *Mater. Sci. Forum* **119/121** 299 (1993)
91. Nakaniva M et al. *J. Jpn. Inst. Met.* **56** 30 (1992)
92. Planes A et al. *J. Phys. D* **15** 89 (1990)
93. Maeder D et al. *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 609 (1982)
94. Kim H C, Lee J-O *J. Mater. Sci. Lett.* **9** 1345 (1990)
95. Плотников В А, Паскаль Ю И *ФММ* **84** 142 (1997)
96. Nishida M, Honma T *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 225 (1982)
97. Tanner L E, Wuttig M *Mater. Sci. Eng. A* **127** 137 (1990)
98. Ahlers M, Lovey F C, Sade M, in *Proc. ICSMA-9* (Ed. D G Brandon) (Haifa, 1991) p. 193
99. Lovey F C et al., in *Proc. ICOMAT-92* (Monterey, California, 1993) p. 365
100. Woo O T *J. Nucl. Mater.* **125** 120 (1984)
101. Amengual A et al., in *Proc. ICOMAT-89; Mater. Sci. Forum* **56/58** 523 (1990)
102. Dvorak I, Hawbolt E B *Metall. Trans. A* **6** 95 (1975)
103. Kuninori T, Sukedai E, Hashimoto H *Mater. Trans. JIM* **37** 1404 (1996)
104. Беляев С П и др. *ЖТФ* **66** (11) 36 (1996)
105. Kakeshita T et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **36** 7083 (1997)
106. Егоров С А и др. *ЖТФ* **70** (4) 29 (2000)
107. Сапожников К В и др. *Изв. РАН. Сер. Физ.* **61** (2) 249 (1997)
108. Sapozhnikov K V et al. *Scripta Mater.* **34** 1543 (1996)
109. Мартынов Г А *УФН* **169** 595 (1999)
110. Фишер М *Природа критического состояния* (М.: Мир, 1968)
111. Смоленский Г А и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Л.: Наука, 1985)
112. Бозорт Р М *Ферромагнетизм* (М.: ИЛ, 1956)
113. Мальгин Г А *ФТТ* **36** 1489 (1994)
114. Мальгин Г А *ЖТФ* **66** (11) 112 (1996)
115. Desmond J, McConnel C *Metall. Trans. A* **19** 159 (1988)
116. Muto S et al. *Mater. Sci. Forum* **56/58** 45 (1990)
117. Zheludev A et al. *Phys. Rev. B* **54** 15045 (1996)
118. Пушин В Г, Кондратьев В В *ФММ* **78** (5) 40 (1994)
119. Константинова В П *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **24** 1324 (1960)
120. Voulesteix C et al. *Phys. Status Solidi A* **107** 469 (1988)
121. Шур В Я и др. *ФТТ* **41** 301 (1999)
122. Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
123. Толедано Ж-К, Толедано П *Теория Ландау фазовых переходов* (М.: Мир, 1994)
124. Moreira R L, Lobo R P *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** 1992 (1992)
125. Butcher S J, Thomas N W *J. Phys. Chem. Solids* **52** 595 (1991)
126. Цоцорин А Н и др. *Изв. РАН. Сер. Физ.* **62** 1579 (1998)
127. Дубровский И М, Кривоглаз М Л *ЖЭТФ* **73** 1961 (1973)
128. Kirillov V V, Isupov V A *Ferroelectrics* **5** 3 (1971)
129. Кенциг В *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (М.: ИЛ, 1960)
130. Фрицберг В Я, Ролов Б Н *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **29** 1019 (1965)
131. Ролов Б Н *Размытые фазовые переходы* (Рига: Зинатне, 1972)

132. Ролов Б Н, Юркевич В Э *Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах* (Рига: Зинатне, 1978)
133. Фрицберг В Я и др. *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **47** 696 (1983)
134. Юркевич В Э *Физика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах* (Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1988)
135. Малыгин Г А *ФТТ* **35** 127 (1993)
136. Малыгин Г А *ФТТ* **35** 2993 (1993)
137. Нецаев В Н, Рошупкин А М *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **53** 1267 (1988)
138. Nechaev V N, Poschupkin A M *Ferroelectrics* **90** 23 (1990)
139. Леванюк А П и др. *ЖЭТФ* **76** 345 (1979)
140. Fu S, Miller H, Xu H, in *Proc. ICOMAT-92* (Monterey, California, 1993) p. 335
141. Dorfman S, Fuks D, Gordon A, in *Proc. MECAMAT-95; J. Phys. IV 6* (C-1) 35 (1996)
142. Naimark O, Filimonova L V, in *Proc. MECAMAT-95; J. Phys. IV 6* (C-1) 65 (1996)
143. Oshima R, Sugiyama M, Fujita F E *Metall. Trans. A* **19** 803 (1988)
144. Tanner L E *Philos. Mag.* **14** 111 (1966)
145. Wen S A, Khachatryan A G, Morris J W *Metall. Trans. A* **12** 581 (1988)
146. Noda Y et al. *Metall. Trans. A* **19** 265 (1988)
147. Bestgen H *Solid State Commun.* **58** 197 (1986)
148. Kartha S et al. *Phys. Rev. B* **52** 803 (1995)
149. Малыгин Г А *ФТТ* **33** 1069 (1991)
150. Малыгин Г А *УФН* **169** 979 (1999)
151. Unemoto M, Owen W S *Metall. Trans.* **5** 2041 (1974)
152. Dworak I, Hawbolt E *Met. Trans. A* **6** 95 (1975)
153. Kuninori T et al. *Mater. Trans. JIM* **37** 1404 (1996)
154. Fridrich R, Kaiser G, Pechhold W Z. *Metallkd.* **60** 390 (1969)
155. Kirchner H O et al. *Mater. Sci. Eng.* **68** 197 (1985)
156. Sapozhnikov K V et al. *Philos. Mag. A* **77** 151 (1998)
157. Tanibayashi M *Phys. Status Solidi A* **128** 83 (1991)
158. Малыгин Г А *ФТТ* **42** 69 (2000)
159. Малыгин Г А *ФТТ* **42** (3) (2000)
160. Ullakko K, Sundquist B, Pietikainen J, in *Proc. ICOMAT-89; Mater. Sci. Forum* **56/58** 197 (1990)
161. Белко В Н и др. *ФММ* **27** 141 (1969)
162. Wang Y et al. *J. Phys. (Paris)* **42** (C-5) 1049 (1981)
163. Nakaniva M et al. *J. Jpn. Inst. Met.* **56** 30 (1992)
164. Hansh G, Torok E *J. Phys. (Paris)* **42** (C-5) 1031 (1981)
165. Koshimizu S, Benoit W *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 679 (1982)
166. Hansh G, Torok E *J. Phys. (Paris)* **42** 1031 (1981)
167. Koshimitzu S, Benoit W *J. Phys. (Paris)* **43** 679 (1982)
168. Maeder D et al. *J. Phys. (Paris)* **43** (C-4) 609 (1982)
169. Baram J, Rosen M *Acta Metall.* **30** 655 (1982)
170. Рудяк В М, Шувалов Л А, Камаев В Е *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **29** 943 (1965)
171. Рудяк В М *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **48** 1042 (1984)
172. Рудяк В М, Камаев В Е *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **29** 937 (1965)
173. Рудяк В М *Процессы переключения в нелинейных кристаллах* (М.: Наука, 1986)
174. Chattopadhyay S et al. *Phys. Rev. B* **52** 13177 (1995)
175. Гряднев С А, Иванов О Н *Сверхпроводимость. Физика, Химия, Техника* **5** 1143 (1992)
176. Wang Y et al. *J. Phys. C* **20** 655 (1987)
177. Начик В Д и др. *ФНТ* **16** 293 (1990)
178. Cannelli G et al. *Phys. Rev. B* **42** 7925 (1990)
179. Сердобольская О Ю, Морозова Г П *ФТТ* **31** (8) 280 (1989)
180. Стоев П И, Папиров И И, Финкель В А *ФНТ* **23** 1019 (1997)
181. Песчанская Н Н и др. *ФТТ* **31** (4) 271 (1989)
182. Шпейрман В В и др. *ФТТ* **31** (12) 105 (1989)

### Diffuse martensite transitions and the plasticity of crystals with the shape memory effect

G.A. Malygin

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,  
ul. Politekhnicheskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation  
Tel. (7-812) 247-9157

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

The mechanism of diffuse martensite transitions in solids is theoretically examined using the thermodynamical approach together with the self-consistent-field order parameter model. Based on the resulting equations, a theory of diffuse martensite transitions is constructed as a kinetic equilibrium theory of heterophase structures which takes into account heterogeneous martensite nucleation and the interaction between interphase boundaries and various types of structural defects in real materials. An extensive comparison is made between the theoretical predictions and the experimental data on thermoelastic martensite transformations in alloys with shape memory. The universal nature of the theory is illustrated by applying it to ferroelectric and ferroelastic transitions in some classical ferroelectrics and high-temperature superconductors.

PACS numbers: **64.10. + h**, 64.70.Kb

Bibliography — 182 references

Received 23 March 2000, revised 18 October 2000