

УДК 539.4.015
©1994

К ТЕОРИИ РАЗМЫТЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ И СПЛАВАХ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Г.А.Мальгин

В рамках термодинамического подхода и модели самосогласованного поля для параметра порядка теоретически обсуждается механизм возникновения бездиффузионных мартенситных переходов в твердых телах. Уравнение для свободной энергии перехода включает в себя собственные энергии атомов в разных фазовых состояниях, энергии их дальнедействующего и короткодействующего взаимодействия, а также изменение конфигурационной энтропии кристалла, связанное с переходом. С помощью сформулированной модели проанализировано влияние гетерогенного зародышеобразования на возникновение размытых мартенситных переходов в реальных кристаллах. В заключение в качестве иллюстрации рассмотрено влияние размытия на изменение характера гистерезисных петель напряжение-деформация в сегнетоэластиках и сплавах с памятью формы.

Несмотря на свою распространенность, бездиффузионные мартенситные превращения в теоретическом отношении изучены в настоящее время меньше, чем, например, магнитные или электрические переходы в твердых телах. Одна из причин отставания состоит в том, что мартенситные превращения — типичные фазовые переходы первого рода, механизм которых разработан в настоящее время хуже, чем механизм фазовых переходов второго рода. Кроме того, как отмечено в [1,2], мартенситные превращения, характерные для широкого круга металлов и металлических сплавов, изучались в них до недавнего времени в отрыве от общей теории бездиффузионных фазовых переходов в твердых телах как некоторое самостоятельное явление. Исключением являются работы [1-4].

Интерес к переходам мартенситного типа в последние годы значительно усилился в связи с обнаружением ряда связанных с ними явлений, имеющих важное прикладное значение, таких как эффекты сверхупругой деформации и памяти формы в целом ряде металлических сплавов [5-8], аналогичных эффектов, но менее выраженных — в сегнетоэластиках [9] и металлооксидных керамиках [10,11], а также в связи с обнаружением влияния структурных переходов на сверхпроводящие свойства последних. Все эти обстоятельства указывают на необходимость разработки [2] теории мартенситных превращений в рамках общей теории бездиффузионных фазовых переходов в твердых телах, включая размытые фазовые переходы, что и является целью настоящей работы.

В пользу постановки такой задачи говорит то, что на макрокопическом и мезоскопическом уровнях мартенситные и другие переходы в реальных кристаллах независимо от их микроскопического механизма обнаруживают ряд общих черт, таких как 1) существование предпереходных (в частности, предмартенситных ^[12,13]) явлений выше номинальной критической температуры перехода, 2) формирование неоднородных доменных, двойниковых и мартенситных структур и их перестройка при изменении температуры или приложенных к кристаллу внешних полей (электрических, магнитных, механических), 3) наличие некоторого общего для всех видов переходов феноменологического уравнения, описывающего на макроуровне увеличение объема новой фазы в процессе перехода ^[8,14]. К общим закономерностям следует отнести также характерные для всех видов переходов гистерезисные явления и их внешнее подобие.

Из анализа экспериментальных данных ^[14] следует, что упомянутое выше (п. 3) уравнение описывает размытый фазовый переход, обусловленный процессом зародышеобразования ^[14,15]. Поскольку образование зародышей является характерным признаком фазового перехода первого рода, в настоящей работе (раздел 1) в рамках термодинамического подхода и модели самосогласованного поля для однокомпонентного параметра порядка проанализированы условия возникновения переходов этого типа. В разделе 2 с помощью сформулированной модели рассмотрен механизм возникновения размытых фазовых переходов в реальных кристаллах. В разделе 3 обсуждается, как влияет размытие на изменение характера гистерезисных петель в сегнетоэластиках и сплавах с памятью формы.

1. Фазовые переходы первого и второго рода

В рамках термодинамического подхода изменение фазового состояния системы взаимодействующих частиц обусловлено изменением свободной энергии системы

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

где U — внутренняя энергия системы, ΔS — изменение энтропии. В достаточно общей форме выражение для ΔF можно записать в виде

$$\Delta F = u_1\varphi_1 + u_2\varphi_2 + u_{12}(\varphi_1, \varphi_2) - T\Delta S(\varphi_1, \varphi_2), \quad (1)$$

где u_1 и u_2 — собственные энергии состояний 1 и 2, φ_1 и φ_2 — относительное число частиц в этих состояниях, u_{12} — энергия взаимодействия частиц в разных состояниях.

В моделях самосогласованного поля, описываемого уравнением (1), обычно предполагается ^[3,16,17], что энергия взаимодействия может быть представлена в виде

$$u_{12}(\varphi_1, \varphi_2) = u_{12}^0\varphi_1\varphi_2, \quad (2)$$

где постоянная u_{12}^0 , определяющая упорядочение частиц на больших расстояниях, зависит от концентрации частиц. В качестве следующего

шага при описании с помощью (1) взаимодействия частиц в разных состояниях следует, очевидно, полагать, что

$$u_{12}^0 = u_0 (1 - g\varphi_1\varphi_2), \quad (3)$$

где u_0 и g — параметры, определяющие вклад в энергию взаимодействия соответствующих нелинейных слагаемых.

Считая далее, что изменение энтропии кристалла при переходе связано в основном с энтропией смешения состояний, получаем

$$\Delta F = u_1\varphi_1 + u_2\varphi_2 + u_0\varphi_1\varphi_2(1 - g\varphi_1\varphi_2) + kT[\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2]. \quad (4a)$$

Так как число структурных единиц в процессе перехода остается постоянным, $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$, $\varphi_1 = \varphi$, то имеем окончательно

$$\Delta F = \Delta u\varphi + u_0\varphi(1 - \varphi)[1 - g\varphi(1 - \varphi)] + kT[\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi)\ln(1 - \varphi)], \quad (4b)$$

где $\Delta u = u_1 - u_2$.

Для установления связи (4b) с разложением Ландау свободной энергии введем вместо φ_1 , φ_2 и φ параметр порядка в стандартном виде

$$\eta = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2} = 2\varphi - 1. \quad (5)$$

Подставляя его в (4b), получим после исключения не зависящих от η слагаемых

$$f(\eta, T) = \frac{2\Delta u}{u_0}\eta - \left(1 - \frac{1}{2}g\right)\eta^2 - \frac{1}{4}g\eta^4 + \frac{T}{T_0}[(1 + \eta)\ln(1 + \eta) + (1 - \eta)\ln(1 - \eta)], \quad (6a)$$

где

$$f = 4\Delta F/u_0, \quad T_0 = u_0/2k. \quad (6b)$$

На рис. 1, а показаны зависимости $f(\eta)$ при $\Delta u = g = 0$ для различных значений температур T/T_0 . Видно, что при $T < T_0$ исходное

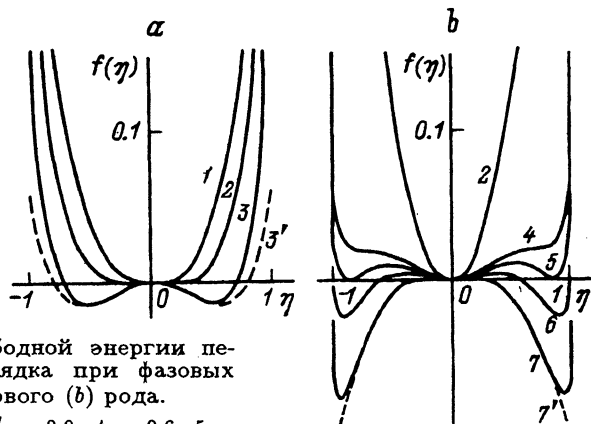


Рис. 1. Зависимости свободной энергии перехода от параметра порядка при фазовых переходах второго (а) и первого (б) рода.

T/T_0 : 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.

состояние системы $\eta = 0$, $f = 0$ оказывается неустойчивым и она испытывает фазовый переход второго рода. Новое состояние равновесия определяется условиями

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} > 0. \quad (7)$$

Из них следуют известные соотношения [16]

$$\eta = \text{th} \left(\frac{T}{T_0} \eta \right), \quad T_c = T_0, \quad (8a)$$

первое из которых определяет температурную зависимость параметра порядка, второе — критическую температуру перехода T_c .

Температурная зависимость параметра порядка в разрешенном относительно η и T виде

$$T | T_0 = 2\eta | \ln \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right) \quad (8b)$$

приведена на рис. 2,а. Из этого рисунка видно, что выше критической температуры $T_c = u_0/2k$ вследствие теплового разупорядочения число атомов в состоянии 1 равно их числу в состоянии 2

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi = 1/2, \quad \eta = 0.$$

При более низких температурах из-за взаимодействия атомов в разных состояниях преимущество получает одно из них: $\eta > 0$ или $\eta < 0$. Выбор состояния определяется величиной и знаком термодинамической силы $(\partial f / \partial \eta)_{\eta=0} \sim \Delta u$, а в отсутствие ее — величиной и знаком флуктуаций.

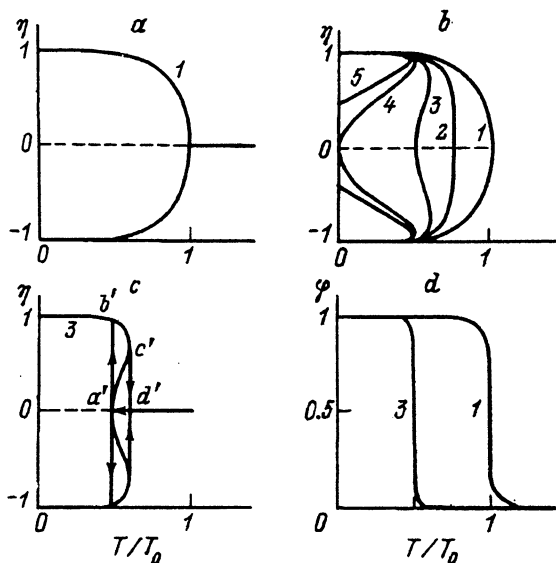


Рис. 2. Температурные зависимости параметров порядка η и φ при точечных (а-с) и размытых (d) фазовых переходах:

$g = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.0 (4), 2.5 (5).

Энтропийное слагаемое в квадратной скобке в (6а) может быть разложено в ряд

$$\eta^2 + \frac{1}{6}\eta^4 + \frac{1}{15}\eta^6 + \dots \quad (9)$$

В результате при $\Delta u = 0$ получаем разложение свободной энергии (6а) в форме Ландау

$$f(\eta, T) = a\eta^2 + b\eta^4 + c\eta^6 + \dots, \quad (10a)$$

где

$$a = (T - T_c)/T_0, \quad b = \frac{1}{6}(T - T_1)/T_0, \quad c = \frac{1}{15}T/T_0,$$

$$T_c = \left(1 - \frac{1}{2}g\right)T_0, \quad T_1 = \frac{3}{2}gT_0. \quad (10b)$$

Кривая $3'$ на рис. 1,а демонстрирует зависимость (10а) при $g = c = 0$ и $T/T_0 = 0.9$. Видно, что в случае переходов второго рода разложение Ландау свободной энергии, включающее в себя первые два члена, находится в достаточно хорошем соответствии с полной зависимостью $f(\eta)$ (кривая 3) вплоть до $\eta \approx 0.5$.

Учет в разложении энергии взаимодействия u_{12} по концентрациям φ_1 и φ_2 (2) и (3) следующего члена разложения ($g \neq 0$) влияет на характер зависимостей $f(\eta)$ (рис. 1,б). При $g = 1$ и $T < 0.6T_0$ на них появляется дополнительный максимум, представляющий собой барьер для перехода системы в равновесное состояние. Температурная зависимость параметра порядка и критическая температура перехода (температура переохлаждения) определяются в этом случае соотношениями

$$T/T_c = 2\eta \left(1 + d\eta^2\right) / \ln \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta}\right), \quad (11a)$$

$$d = \frac{1}{2}g / \left(1 - \frac{1}{2}g\right), \quad T_c = \left(1 - \frac{1}{2}g\right)T_0. \quad (11b)$$

При $g = d = 0$ они переходят в соответствующие выражение (8). На рис. 2,б приведены температурные зависимости η , согласно (11), при разных значениях постоянной g . С ростом ее величины критическая температура перехода снижается, а при $g > 1/2$ на кривых $\eta(T)$ возникает гистерезис превращения $a'b'c'd'a'$ (рис. 2,с). Условие $g > 1/2$ является, таким образом, условием изменения характера фазового перехода: из фазового перехода второго рода он превращается в фазовый переход первого рода. При достаточно больших значениях g может наступить полная блокировка перехода (рис. 2,б, кривая 5).

Параметр g вводился в уравнениях (3), (4) в достаточной степени формально как коэффициент в разложении энергии взаимодействия частиц в разных фазовых состояниях по их концентрациям. Можно показать, что этот коэффициент определяет величину стрикционных деформаций при фазовом переходе. Действительно, при наличии упругих

деформаций ε_{ik} имеем следующее уравнение для свободной энергии перехода [18,19]:

$$\Delta F(\eta, \varepsilon_{ik}) = \Delta F(\eta, 0) + \lambda \eta^2 \varepsilon_{ii} + \frac{1}{2} \left(K - \frac{2}{3} \mu \right) \varepsilon_{ii}^2 + \mu \varepsilon_{ik}^2, \quad (12)$$

где λ — постоянная стрикционной связи параметра порядка с деформациями решетки, $\Delta F(\eta, 0)$ — свободная энергия перехода в отсутствие деформаций, μ — модуль сдвига, K — модуль всестороннего сжатия. Минимизируя $\Delta F(\eta, \varepsilon_{ik})$ относительно ε_{ik} и используя условие равновесия упругих напряжений, находим равновесные значения этих деформаций [19]

$$\varepsilon_{ii} = -\frac{\lambda}{K + \frac{4}{3}\mu} \eta^2, \quad \varepsilon_{ik}^2 = \varepsilon_{ii}^2. \quad (13)$$

После их подстановки в (12) получаем

$$\Delta F(\eta) = \Delta F(\eta, 0) - \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{K + \frac{4}{3}\mu} \eta^4. \quad (14)$$

Сравнивая (14) и (6), видим, что

$$g = \frac{8\lambda^2}{u_0 \left(K + \frac{4}{3}\mu \right)}. \quad (15)$$

Таким образом, фигурирующее в (6а) нелинейное слагаемое η^4 обусловлено короткодействующим взаимодействием атомов в разных фазовых состояниях.

В заключение раздела сделаем несколько замечаний. На рис. 1, б для иллюстрации приведены кривые γ и γ' , первая из которых демонстрирует полную зависимость $f(\eta)$, а вторая — ее аппроксимацию (10а). Видно, что она недостаточна для описания $f(\eta)$ при больших значениях параметра порядка. Это обстоятельство, а также чувствительность коэффициента b в разложении (10а) к температуре ($b < 0$ при $T < T_1$) указывают на физическую значимость энтропийного вклада в свободную энергию перехода, что не вполне учитывалось в работах [1-4]. Второе замечание касается температурной зависимости параметра порядка вблизи критической температуры превращения. Разлагая правую часть (11а) в ряд по η , получим при $\eta \rightarrow 0$

$$T/T_c = 1 + \left(d - \frac{1}{3} \right) \eta^2 - \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{3} d \right) \eta^4 + \dots \quad (16a)$$

В случае переходов второго рода ($g = d = 0$) имеем известный результат

$$\eta \sim \left(1 - T/T_c \right)^{1/2}. \quad (16b)$$

Для границы между переходами разного типа ($g = 1/2, d = 1/3$; рис. 2, b, кривая 2) получаем

$$\eta \sim \left(1 - T/T_c\right)^{1/4}. \quad (16c)$$

Характер температурной зависимости η для переходов первого рода ($g > 1/2, d > 1/3$) вблизи критической температуры переохлаждения противоположен (16b)

$$\eta \sim \left(T/T_c - 1\right)^{1/2}. \quad (16d)$$

Термодинамически равновесная критическая температура фазового перехода первого рода T'_c определяется условиями $f(\eta_c, T'_c) = 0$ и (11) при $T = T'_c, \eta = \eta_c$, где η_c — скачок параметра порядка при этой температуре. Очевидно, что $T_c < T'_c < T''_c$, где T''_c — критическая температура перегрева при обратной фазовом переходе.

2. Размытые фазовые переходы

Наблюдаемый на опыте не точечный, а размытый характер большинства фазовых переходов в реальных кристаллах обусловлен рядом причин. Основная из них — гетерогенный механизм возникновения зародышей новой фазы. Наличие в кристалле различных дефектов, в частности дислокаций и их скоплений, являющихся центрами зарождения фаз [20], приводит к образованию стабильных зародышей выше номинальной критической температуры перехода. В отсутствие таких центров размытие может обусловлено гетерофазными флуктуациями [15, 21].

Не рассматривая конкретный механизм образования устойчивых зародышей (см., например, [19, 22]), проанализируем, как они влияют на макрокинетику фазового перехода. Для этого уравнение для свободной энергии гетерофазного состояния запишем в виде

$$\Delta F = \frac{v}{v_0} \Delta u \varphi + \frac{s}{s_0} u_{12}(\varphi) - T \Delta S(\varphi), \quad (17)$$

где v — объем устойчивого зародыша; s — его поверхность; v_0 и s_0 — соответствующие величины, отнесенные к структурной единице, испытывающей переход из одного состояния в другое. Остальные обозначения имеют тот же смысл, что и выше. При записи (17) учтено, что взаимодействие структурных единиц в разных состояниях происходит на межфазной границе, разделяющей эти состояния ($\gamma = u_0/s_0$ — поверхностная энергия межфазной границы). Для простоты считаем, что размеры зародышей одинаковы. Очевидно, что при $v = v_0, s = s_0$ уравнение (17) переходит в уравнение (4).

Первое слагаемое в правой части (17) определяет объемную энергию зародышей, обусловленную разницей Δu энергий атомов в состояниях 1 и 2. В случае ферроэластиков эта энергия может быть записана в виде

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \xi_{ik} \sigma_{ik} - P_i^s E_i, \quad (18)$$

где q — теплота превращения; ξ_{ik} — кристаллографические сдвиги и дилатации, связанные с перестройкой решетки из одного состояния в другое; σ_{ik} — приложенное к кристаллу напряжение; P_i^s — компоненты вектора спонтанной поляризации сегнетоэластика; E_i — приложенное к кристаллу электрическое поле.

Выше при анализе точечных фазовых переходов предполагалось, что разница энергий состояний Δu и размеры зародышей $v \approx v_0$ достаточно малы, чтобы в уравнении для свободной энергии перехода можно было пренебречь объемной энергией по сравнению с поверхностной. При наличии стабильных зародышей достаточно большого размера и $\Delta u \neq 0$ объемный вклад в энергию перехода может существенно превысить поверхностный, связанный со взаимодействием атомов на межфазной границе. Минимизируя (17) относительно φ , получим в этом случае следующее уравнение, определяющее фазовое состояние системы:

$$\varphi(T, \sigma, E) = \left[1 + e^{\frac{v\Delta u(T, \sigma, E)}{v_0 kT}} \right]^{-1}. \quad (19a)$$

Оно описывает размытый фазовый переход [14,15]. В качестве иллюстрации на рис. 2, *d* показан этот переход при $\sigma = E = 0$ и $q \neq 0$

$$\varphi(T) = \left[1 + e^{B_0 \frac{T-T_c}{T_c}} \right]^{-1}, \quad B_0 = \frac{q}{kT} \frac{v}{v_0} \quad (19b)$$

в случае фазовых переходов первого (кривая 3) и второго (кривая 1) рода. Дифференцируя (19b) по температуре, получим соотношение, описывающее кинетику размытого фазового перехода

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial (T/T_c)} = B_0 \varphi (1 - \varphi). \quad (20)$$

Принимая во внимание (18), аналогичные соотношения можно получить для $\partial \varphi / \partial \sigma$ и $\partial \varphi / \partial E$, дифференцируя (19a) соответственно по σ и E . Хорошее соответствие этих соотношений опыту продемонстрировано в [14].

В уравнениях (19b) и (20) параметр B_0 ($T \approx T_c$) определяет размытие фазового перехода по температуре $\Delta T_M / T_c = 4B_0^{-1}$ [8]. При гетерогенном механизме зародышеобразования размер устойчивого зародыша v и, следовательно, ширина перехода ΔT_M являются структурно-чувствительными параметрами. Этим обстоятельством можно объяснить сильную чувствительность ширины мартенситного перехода в сплаве Cu-Zn-Al к плотности дислокаций в кристалле [23]. При достаточно большом размере зародышей v даже относительно небольшие значения теплот превращения q , характерные для фазовых переходов второго рода, могут оказаться достаточными, чтобы привести к размытию переходов. Оценки показывают, что в реальных сегнетоэластиках и сплавах с памятью формы величина $B_0 = 10 \div 10^2$ [14]. При $q/kT_c = 0.1 \div 1$ имеем, согласно (19b), оценку характерных размеров стабильных зародышей $v/v_0 \approx 10 \div 10^3$.

Переходя в (19) к параметру порядка $\eta = 2\varphi - 1$, получаем

$$\eta(T, \sigma, E) = \text{th} \left[-\frac{v\Delta u(T, \sigma, E)}{2v_0kT} \right], \quad (21a)$$

$$\eta(T) = \text{th} \left[\frac{1}{2} B_0 \frac{T_c - T}{T_c} \right]. \quad (21b)$$

Из этих выражений видно, что при $\Delta u > 0$ доминирующим состоянием при $T > T_c$ является состояние с $\eta < 0$, а при $T < T_c$ состояние с $\eta > 0$. Характерная для точечного перехода лабильность этих состояний выше T_c исчезает в результате действия термодинамической силы

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} \sim \Delta u \sim vq(T - T_c).$$

Еще одно обстоятельство, которое следует отметить, — это изменение характера поведения производной по температуре от параметра порядка вблизи критической температуры перехода. Для точечных переходов имеем, согласно (16b),

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} \sim |T_c - T|^{-1/2}, \quad (22a)$$

в то время как для размытого перехода из (21b) получаем

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{1}{2} B_0 / \text{ch}^2 \left(\frac{1}{2} B_0 \frac{T - T_c}{T_c} \right). \quad (22b)$$

При $T = T_c$ величина этой производной в отличие от точечного перехода имеет конечное значение.

Колоколообразный характер зависимости (22b) обусловлен тем, что производная $\partial \eta / \partial T$ пропорциональна $\partial \varphi / \partial T \sim \varphi(1 - \varphi)$. Такого же типа соотношение, согласно (4b) и (17), определяет изменение площади межфазных границ по мере протекания фазового превращения [15], $A = s\varphi(1 - \varphi)$. Площадь достигает максимального значения при $\varphi = 1/2$, $T = T_c$. Поскольку возникновение и исчезновение межфазных границ сопровождаются скачками Баркгаузена [24], акустической эмиссией [25] и ростом внутреннего трения [26], то независимо от микроскопического механизма этих явлений их интенсивность должна быть пропорциональна площади границ, т.е. величине $\partial \varphi / \partial T$, что хорошо подтверждается опытом [14, 26].

При выводе соотношений (19) для размытых фазовых переходов вклад поверхностной энергии в энергию перехода был просто в (17) опущен. Можно более точно определить количественную меру, обуславливающую переход от точечного к размытому фазовому переходу. Как и выше, ограничимся анализом размытия перехода по температуре. Полагая в (18) $\sigma_{ik} = 0$, $E_i = 0$ и используя вместо φ параметр порядка η , получим с помощью (7) и (17) соотношение, определяющее температурную зависимость параметра порядка в рассматриваемом случае

$$\frac{T}{T_c} = \frac{B_0 + 2\eta(1 + d\eta^2)s/s_0}{B_0 + \ln \frac{1+\eta}{1-\eta}}. \quad (23)$$

Здесь d и B_0 — введенные ранее параметры (11b) и (19b). При $B_0 = 0$, $s = s_0$ уравнение (23) совпадает с аналогичным уравнением для точечного перехода (11a).

Согласно (23), переход становится размытым, если в числителе этого выражения величина параметра B_0 начинает значительно превышать максимальное значение второго слагаемого (при $\eta = 1$). В этом случае из (23) непосредственно следует выражение (21b), описывающее размытый переход. Таким образом, условие полного размытия перехода имеет вид

$$B_0 \gg 2(1+d)s/s_0 \quad (24a)$$

или с учетом введенных ранее обозначений

$$B = \frac{B_0}{2(1+d)} \frac{s}{s_0} = \frac{v_q}{v_0} / \left(\frac{u_0 s}{s_0} \right) \gg 1. \quad (24b)$$

Поскольку vq/v_0 — объемная энергия зародыша, а $u_0 s/s_0 = \gamma s$ — его поверхностная энергия, то условия (24) определяют размер устойчивых зародышей, необходимый для появления размытого фазового перехода. Выражение (23) позволяет проследить, как с ростом параметра B точечные переходы (рис. 2, a, b) постепенно преобразуются в полностью размытые фазовые переходы (рис. 2, d).

3. Гистерезис кривых напряжение–деформация

Кривые напряжение–деформация — одна из основных характеристик сегнетоэластика или сплава с памятью формы, отражающая на макроуровне происходящие в них фазовые изменения. При циклическом нагружении эти кривые имеют характерный петлеобразный вид. В настоящем разделе будет рассмотрено, как размытие фазового перехода влияет на изменение характера гистерезисных петель напряжение–деформация.

В случае точечного перехода ($q = 0$), принимая во внимание (6), (18) и условие равновесия фаз (7), получаем при $E = 0$

$$u_0^{-1} \xi_{ik} \sigma_{ik} = - \left(1 - \frac{1}{2}g \right) \eta - \frac{1}{2}g\eta^3 + \frac{1}{2} \frac{T}{T_0} \ln \left(\frac{1+\eta}{1-\eta} \right). \quad (25a)$$

Сопряженные с σ_{ik} неупругие деформации ε_{ik} , связанные с переходом, равны

$$\varepsilon_{ik} = \xi_{ik} \eta. \quad (25b)$$

При существовании или доминировании одной компоненты тензора спонтанных деформаций $\xi_{ik} = \varepsilon_0$, $\sigma_{ik} = \sigma$ имеем из (25)

$$\sigma/\sigma_0 = - \left(1 - \frac{1}{2}g \right) \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - \frac{1}{2}g \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^3 + \frac{1}{2} \frac{T}{T_0} \ln \left(\frac{1+\varepsilon/\varepsilon_0}{1-\varepsilon/\varepsilon_0} \right), \quad (26)$$

где

$$\sigma_0 = u_0/\varepsilon_0.$$

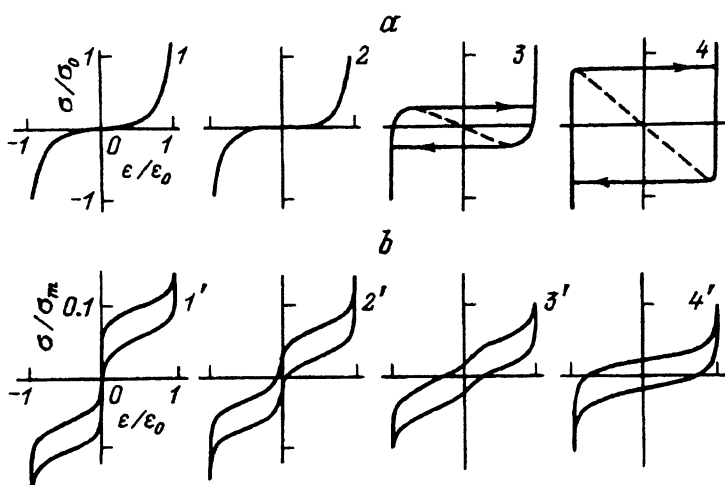


Рис. 3. Гистерезис кривых напряжение–деформация при различных температурах в случае точечных (а) и размытых (б) фазовых переходов.

$T/T_0 = 1.1$ (1), 1.0 (2), 0.5 (3), 0.1 (4); $T/T_c = 1.08$ (1'), 1.05 (2'), 1.03 (3'), 1.0 (4').

На рис. 3,а приведены кривые $\sigma(\varepsilon)$, согласно (26), при циклическом нагружении в случае фазового перехода второго рода ($g = 0$). При $g > 1/2$, т.е. фазовом переходе первого рода, картина качественно не меняется. Из этого рисунка видно, что при температурах $T/T_0 = 1.1$ и 1.0 (кривые 1 и 2) зависимости $\sigma(\varepsilon)$ имеют нелинейный характер, но гистерезис отсутствует. Он появляется ниже критической температуры перехода $T_c = T_0$. Кривые 3 и 4 демонстрируют гистерезисный характер этих зависимостей при температурах T/T_0 , соответственно равных 0.5 и 0.1. Гистерезис обусловлен существованием диапазона нестабильных деформаций $-\varepsilon_r < \varepsilon < \varepsilon_r$, где коэффициент деформационного (фазового) упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ приобретает отрицательные значения. С помощью (26) можно найти деформации ε_r и соответствующие им напряжения σ_r , характеризующие этот гистерезис ($g = 0$)

$$\varepsilon_r/\varepsilon_0 = \pm \left(1 - T/T_c\right)^{1/2}, \quad (27a)$$

$$\sigma_r/\sigma_0 = -\varepsilon_r/\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \frac{T}{T_0} \ln \left(\frac{1 + \varepsilon_r/\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_r/\varepsilon_0} \right). \quad (27b)$$

Принципиально иной характер имеют зависимости $\sigma(\varepsilon)$ при размытом фазовом переходе. С учетом (18) и (21а) имеем в этом случае вместо (25а)

$$\xi_{ik} \sigma_{ik}^* = q \frac{T - T_c}{T_c} - \delta P - P_i^s E_i + \frac{v_0 k T}{v} \ln \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right). \quad (28a)$$

Здесь δ — связанная с фазовым переходом дилатация решетки, P — приложенное к кристаллу гидростатическое давление. Уравнение

(28a) является уравнением баланса сил, действующих на плоскую межфазную границу [27,28]. Оно определяет равновесие границ и, следовательно, фазовое состояние кристалла. Последнее слагаемое в правой части (28a) описывает вклад энтропии перехода в рассматриваемое равновесие. Из этого уравнения видно также, что в смысле своего действия на границу все приложенные к ней силы эквивалентны, что обеспечивает качественную равнозначность воздействия на фазовое состояние кристалла механических напряжений, давления, электрического поля и изменения температуры. Фигурирующее в (28a) эффективное напряжение $\sigma_{ik}^* = \sigma_{ik} \mp \sigma_{ik}^f$ учитывает влияние напряжения «сухого трения» σ_{ik}^f на смещение границ в новые равновесные состояния.

Ограничиваясь, как и выше, одним вариантом превращения, получаем из (28a) при $P = E = 0$

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \pm \frac{\sigma^f}{\sigma_m} + \frac{T - T_c}{T_c} + B_0^{-1} \ln \left(\frac{1 + \varepsilon/\varepsilon_0}{1 - \varepsilon/\varepsilon_0} \right), \quad (28b)$$

где $\sigma_m = q/\varepsilon_0$. Такой характер зависимости $\sigma(\varepsilon)$ был получен в [8] с помощью чисто феноменологической модели явления. Кривые 1-4 на рис. 3,б демонстрируют зависимости $\sigma(\varepsilon)$ при циклическом нагружении, согласно (28b), при температурах T/T_c , соответственно равных 1.08 (кривая 1'), 1.05 (2'), 1.03 (3') и 1.0 (4'), $B_0 = 10^2$ и $\sigma^f/\sigma_m = 2 \cdot 10^{-2}$. Гистерезис кривых обусловлен в рассматриваемом случае напряжением трения σ^f , препятствующим как прямому, так и обратному фазовому переходу.

В отличие от точечного размытый фазовый переход при нагружении имеет стабильный характер, поскольку увеличение объема растущей фазы происходит не скачком, а постепенно в результате образования новых и увеличения размера существующих зародышей. Локальная неустойчивость кривых $\sigma(\varepsilon)$ (скачки Баркгаузена [9]) обусловлена неустойчивым характером движения границ при образовании и расширении зародышей [14,24]. Очевидно, что в реальных условиях эксперимента в зависимости от структурного (дефектного) состояния кристалла могут быть получены гистерезисные кривые как точечного (рис. 3,а), так и размытого (рис. 3,б) типа, а также их промежуточные варианты.

Список литературы

- [1] Falk F. // Zs. Phys. B. Condensed Matter. 1983. V. 51. N 2. P. 177-185.
- [2] Tanner L.E., Wuttig M. // Mater. Sci. Eng. 1990. V. 127A. N 2. P. 229-238.
- [3] Ройтбурд А.Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 33-40.
- [4] Barsch G.R., Krumhansl J.A. // Metal. Trans. 1988. V. 19A. N 4. P.761-765.
- [5] Delay L., Krishnan R.V., Tas H., Warlimont H. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. N 9. P. 1521-1554.
- [6] Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 216 с.
- [7] Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.
- [8] Малыгин Г.А. // ФТТ: 1993. Т. 35. № 1. С. 127-137.
- [9] Крайнюк Г.Г., Отко А.И., Носенко А.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 4. С. 758-761.

- [10] Гриднев В.В., Иванов О.Н. // Сверхпроводимость. 1992. Т. 5. № 7. С. 1149-1172.
- [11] Shen H., Wang Y., Shang Z., Shang S., Sun L. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 32. P. L889-L892.
- [12] Кондратьев В.В., Пушкин В.Г. // ФММ. 1985. Т. 60. № 4. С. 629-650.
- [13] Desmond J., McConnel C. // Metal. Trans. 1988. V. 19A. N 2. P. 159-167.
- [14] Малыгин Г.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 2993-3002.
- [15] Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов. Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1983. 319 с.
- [16] Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 230 с.
- [17] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [18] Bean C.P., Roadbell D.S. // Phys. Rev. 1962. V. 126. N 1. P. 104-115.
- [19] Барьяхтар В.Г., Витебский И.Н., Яблонский Д.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 2. С. 347-356; 1981. Т. 23. № 5. С. 1448-1455.
- [20] Saburi T., Nenno S. // Proc. ICOMAT-86. Jap. Inst. Metals. 1986. P. 671-673.
- [21] Cook H.E. // Acta metallurg. 1975. V. 23. N 9. P. 1027-1039.
- [22] Корженевский А.Л. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1324-1331.
- [23] Amengual A., Lovey F.C., Segui G., Torra V. // Proc. ICOMAT-89. Materials Science Forum. 1990. V. 56-58. P. 523-528.
- [24] Рудяк В.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 6. С. 2-7.
- [25] Maeder D., Ryser P., Sanderson B., Sillon A., Steiner A. // J. de Physique. 1982. V. 43. C-4. P. 609-614.
- [26] Bidaux J.E., Gremaud G., Benoit W. // Proc Int. Conf. on Internal Friction in Solids. Materials Science Fourm. 1993. V. 119-121. P. 299-304.
- [27] Нечаев В.Н., Рошупкин А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 53. № 7. С. 1267-1275.
- [28] Nechaev V.N., Roschupkin A.M. // Ferroelectrics. 1990. V. 90. N 1. P. 23-29.

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

Поступило в Редакцию
27 декабря 1993 г.