

## Модель образования дискретных дислокаций термоупругого мартенситного превращения

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 12 октября 2020 г.

В окончательной редакции 12 октября 2020 г.

Принята к публикации 19 октября 2020 г.

В рамках теории неравновесных фазовых переходов первого рода Гинзбург–Ландау и ряда разумных предположений впервые рассматривается вопрос перехода предмартенситной наноструктуры кристалла с ЭПФ в структуру дискретных дислокационных петель мартенситного превращения. При решении уравнения Г–Л получены два его асимптотических решения: одно для гомогенного источника наномодуляции кристалла, второе — для пространственно-периодической предмартенситной наноструктуры. Анализ этих решений показал, что консолидация локальных упругих полей наноструктуры может быть причиной образования дискретных дислокационных петель мартенситного превращения.

**Ключевые слова:** сплавы с ЭПФ, предмартенситная наноструктура, неравновесный фазовый переход, дискретные дислокации мартенситного превращения.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50477.220

### 1. Введение

Сразу после открытия сплавов со сдвиговым механизмом мартенситных переходов и эффектом памяти формы (ЭПФ) [1] была высказана идея, что подобно двойнику ющим дислокациям фазовый переход аустенит–мартенсит осуществляется движением по межфазной границе специальных дислокаций мартенситного превращения (МП) [2,3]. Но авторами [2,3] не была предложена теоретическая модель образования этих дислокаций. С тех пор прошло 70 лет, но одиночные дислокации МП в их дискретной форме экспериментально до недавних пор никто не наблюдал, из-за их слабой электронной контрастности и высокой скорости перемещения, порядка скорости поперечных волн в кристалле, в отличие от обычных решеточных дислокаций, легко обнаруживаемых трансмиссионной электронной микроскопией. Эксперимент фиксировал лишь существование межфазных границ и наличие на них ступенек атомного размера [4], которые авторы идентифицировали как места пересечения дислокаций МП с поверхностью кристалла. Неизвестными при этом оставались источники дискретных дислокаций МП и динамика их работы. Ситуация изменилась с появлением высокопроизводительных компьютерных устройств и технологий. Они позволили на атомно-молекулярном уровне промоделировать процесс образования дислокаций МП; и с наносекундным разрешением по времени проследить за динамикой их образования.

Таким наиболее продвинутым по результату исследованием является работа [5]. Объектом молекулярно-динамического моделирования служил нанокристаллический сплав TiNi. После приложения нагрузки к сплаву авторы наблюдали зарождение петель дислокаций МП

в центре нанозерен, которые, расширяясь по плоскости габитуса, исчезали в границе зерна. При снятии напряжения имела место обратная картина: петли МП зарождались в границе нанозерна и исчезали в его центре. По мере накопления петель в нанозернах формировались межфазные границы. Диаграммы деформации при прямом и обратном мартенситных переходах образовали в макромасштабе гистерезисную петлю. Таким образом, результаты компьютерного моделирования наглядно продемонстрировали на атомном уровне, что дислокации МП являются элементарными носителями обратимой пластической деформации сплавов с ЭПФ.

Компьютерный эксперимент — это эксперимент в условиях, обычно не достижимых в реальном физическом эксперименте. Как и реальный, виртуальный эксперимент, расширяя наши знания, не отвечает на вопрос, почему и как происходит формирование этих петель. Ответ на него должна дать теория, в рассматриваемом случае — теория неравновесных фазовых переходов первого рода Гинзбурга–Ландау (Г–Л). Ее универсальный характер был недавно продемонстрирован в обзоре [6]. В настоящей работе сделана попытка на основе указанной теории разработать модель работы гомогенного источника, генерирующего дискретные дислокационные петли мартенситного превращения. Вначале в разделе 2 приведены основные термодинамические соотношения для равновесных фазовых переходов первого рода. Затем получены решения уравнения Г–Л для неравновесных переходов первого рода в двух асимптотических приближениях (раздел 3). Наконец, в разделе 4 обсуждаются условия, при которых предмартенситная наноструктура кристалла эволюционирует в структуру дискретных дислокаций МП.

## 2. Термодинамика фазовых переходов первого рода

Основное термодинамическое соотношение для свободной энергии  $\Delta F$ , описывающее фазовый переход, как первого, так и второго рода, имеет вид [7]:

$$\Delta F = \Delta F_0 + U_1\varphi_1 + U_2\varphi_2 + U_{12}(\varphi_1, \varphi_2) - k_B T \Delta S(\varphi_1, \varphi_2), \quad (1a)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$  — объемные доли, соответственно, предмартенситной фазы и аустенита,  $U_1\varphi_1$  и  $U_2\varphi_2$  — собственные энергии фаз,  $U_{12}(\varphi_1, \varphi_2, g) = U_0\varphi_1\varphi_2(1 - g\varphi_1\varphi_2)$  — энергия взаимодействия фаз,  $g$  — стрикционный параметр, определяющий возникновение упругих деформаций в решетке,  $\Delta F_S = k_B T(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2)$  — энтропийный вклад в свободную энергию фазового перехода,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Delta F_0$  — свободная энергия сплава в отсутствие фаз,  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ . Вводя обозначения

$$\eta = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2}, \quad f = \frac{4\Delta F}{U_0}, \quad T_0 = \frac{U_0}{2k_B}, \quad (1b)$$

получаем зависимость свободной энергии в безразмерном виде  $f$  от параметра порядка  $\eta$ , температуры  $T$  и стрикционного фактора  $g$  [7]

$$f(\eta, T, g) = f_0 + f_1\eta - \left(1 - \frac{1}{2}g\right)\eta^2 + \frac{T}{T_0} [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)], \quad (2a)$$

где  $f_0 = f(0, T, g)$ ,  $f_1 = 2(U_1 - U_2)/U_0$ . Переход системы в новое равновесное состояние определяется условиями

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta f}{\partial \eta^2} \geq 0, \quad (3)$$

где  $\Delta f = f - f_0$ . Применяя эти условия, находим в неявном виде зависимость параметр порядка от температуры и стрикционного фактора  $g$ ,

$$\frac{T}{T_c} = 2\eta(1 + c\eta^2) \left( \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{-1}, \quad T_c = \left(1 - \frac{1}{2}g\right)T_0, \quad c = \frac{g/2}{1 - g/2}. \quad (4a)$$

При  $g = 0$  из (4a) следует температурная зависимость параметра порядка при фазовом переходе второго рода в рамках модели самосогласованного среднего поля

$$\frac{T}{T_c} = 2\eta \left( \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{-1}, \quad T_c = T_0. \quad (4b)$$

Анализ показывает [7], что фазовый переход первого рода возникает при значениях стрикционного параметра  $g > 0.5$ , когда на кривой прямого и обратного переходов возникает гистерезис, и вместо асимметричных ( $\lambda$ -образных) производных  $d\eta/dT$ , появляются симметричные  $\Lambda$ -образные производные [8].

## 3. Уравнение Гинзбурга—Ландау и его решение

При  $\eta \ll 1$  энергия (2a) имеет стандартный вид разложения Ландау

$$f(\eta, T, g) = f_0 + f_1\eta + f_2\eta^2 + f_4\eta^4 + \dots, \quad (5a)$$

где

$$f_2 = \frac{T - T_c}{T_0}, \quad T_c = \left(1 - \frac{1}{2}g\right)T_0, \quad f_4 = \frac{T - T_1}{6T_0}, \quad T_1 = \frac{3}{2}gT_0. \quad (5b)$$

В уравнениях (5) от температуры и стрикционного параметра  $g$  зависят только коэффициенты  $f_2$  и  $f_4$ . На рис. 1 показаны температурные зависимости этих коэффициентов при  $g = 1.8$ . Видно, что почти для всех температур коэффициент  $f_2 > 0$ , а  $f_4$  отрицателен в значительном температурном интервале. Принимая во внимание в (5a) только соответствующие слагаемые, получаем уравнение Г—Л [6] для неравновесного фазового перехода в виде нелинейного дифференциального уравнения

$$\tau \frac{\partial \eta}{\partial t} = \lambda_d^2 \nabla^2 \eta - \frac{\partial \Delta f(\eta)}{\partial \eta}, \quad (6)$$

$$\Delta f(\eta) = f_2(T, g)\eta^2 - |f_4(T, g)|\eta^4,$$

где  $t$  — время,  $\tau = \lambda_d/u_s$  — характерное время релаксации параметра порядка,  $\lambda_d$  — расстояние, определяющее его пространственный градиент,  $u_s$  — скорость поперечных волн в кристалле. Поскольку гомогенный источник дислокаций МП испускает круговые петли [5], используем полярную систему координат. Лапласиан в

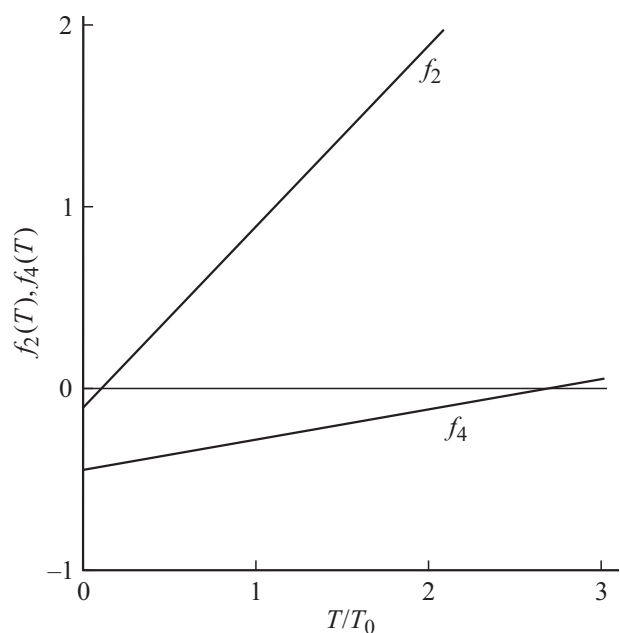


Рис. 1. Зависимость коэффициентов  $f_2$  и  $f_4$  от температуры согласно соотношениям (5) при  $g = 1.8$ .

уравнении (6) имеет в этом случае вид (в компактной и развернутой форме)

$$\nabla^2 \eta = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \eta}{\partial r} \right) \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial \eta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2}. \quad (7)$$

Нелинейный характер уравнения (6) с переменной  $\eta$ , зависящей от координаты и времени, не позволяет найти общее решение этого уравнения (типа уравнения Панлеве) в замкнутом виде. Развернутая форма лапласиана (7) указывает на возможность асимптотического подхода к решению уравнения (6).

**3.1. Гомогенный источник наномодуляции (НМ) кристалла.** Согласно (7), вблизи источника НМ кристалла ( $r = 0$ ) доминирует компонента  $r^{-1}(\partial\eta/\partial r)$ . Ее доминирование нивелируется при  $r \rightarrow \infty$ . Следовательно, в рассматриваемом асимптотическом приближении имеем следующее нелинейное уравнение для  $\eta$

$$\tau \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\lambda_d^2}{r} \frac{\partial \eta}{\partial r} - 2f_2 \eta + 4|f_4| \eta^3. \quad (8a)$$

Введя нестационарную координату  $z_1(r, t) = (r/\lambda_d)^2 - t/\tau$ , получаем нелинейное уравнение первого порядка

$$3 \frac{\partial \eta}{\partial z_1} = 2f_2 \eta - 4|f_4| \eta^3. \quad (8b)$$

Его решение

$$\int_{\eta}^{\eta_0} \frac{d\eta}{2f_2 \eta - 4|f_4| \eta^3} = \frac{1}{3} z_1, \quad (8c)$$

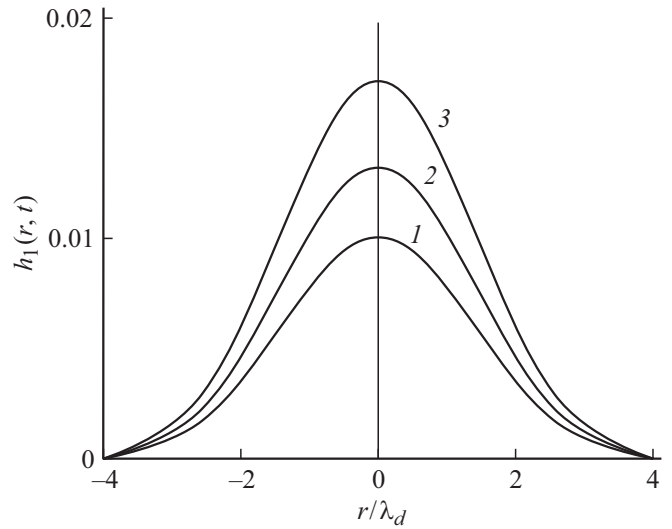
позволяет найти зависимость параметра порядка от времени и радиуса источника в виде следующего соотношения

$$\eta_1(r, t) = \left[ \frac{2f_2 A(\eta_0) \exp(-4f_2 z_1(r, t)/3)}{1 + 4|f_4| A(\eta_0) \exp(-4f_2 z_1(r, t)/3)} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

$$A(\eta_0) = \frac{\eta_0^2}{2f_2 - 4|f_4| \eta_0^2},$$

где  $\eta_0 \neq 0$  — постоянная интегрирования, имеющая смысл критической величины гомогенного источника, когда он начинает функционировать как источник НМ кристалла. На рис. 2 показана зависимость параметра порядка  $\eta_1(r, t)$  от радиуса  $r$  источника при  $T/T_0 = 0.5$ ,  $g = 1.8$ ,  $\eta_0 = 0.01$  для трех моментов времени:  $t/\tau = 0$  (кривая 1),  $t/\tau = 1$  (кривая 2) и  $t/\tau = 2$  (кривая 3). Видно, что с увеличением времени источник расширяется. Его расширению способствуют также снижение температуры и величины стрикционного параметра  $g$  и увеличение критической величины источника  $\eta_0$ . При этом во всех случаях параметр порядка  $\eta_1$  экспоненциально стремится к нулю при  $|r| \rightarrow \infty$ .

**3.2. Предмартенситная наноструктура кристалла.** Согласно уравнениям (5) и (6) во втором асимптотическом случае уравнение Г–Л для параметра порядка



**Рис. 2.** Вариация ширины гомогенного источника предмартенситной наномодуляции кристалла со временем  $t/\tau$ : 0, 1 и 2 (кривые 1–3 соответственно) при температуре  $T/T_0 = 0.5$ ,  $g = 1.8$ ,  $\eta_0 = 0.01$ .

$\eta(z_2)$ , где  $z_2 = r/\lambda_d - t/\tau$ , имеет вид

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial z_2^2} = \frac{\partial \Delta f}{\partial \eta}. \quad (10a)$$

Используя тождество  $\partial^2 \eta / \partial z_2^2 = 2^{-1} \partial(\partial \eta / \partial z_2)^2 / \partial \eta$ , получаем уравнение для параметра порядка  $\eta(z_2)$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{\sqrt{2} dz_2} &= (f_2 \eta^2 - |f_4| \eta^4 - f_0)^{1/2} \\ &= |f_4|^{1/2} [(h_1^2 - \eta^2)(\eta^2 - h_2^2)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (10b)$$

$$h_{1,2}^2 = \frac{f_2}{|2f_4|} [1 \pm (1 - \beta)^{1/2}], \quad \beta = \frac{4|f_4|}{f_2^2} f_0, \quad \beta < 1,$$

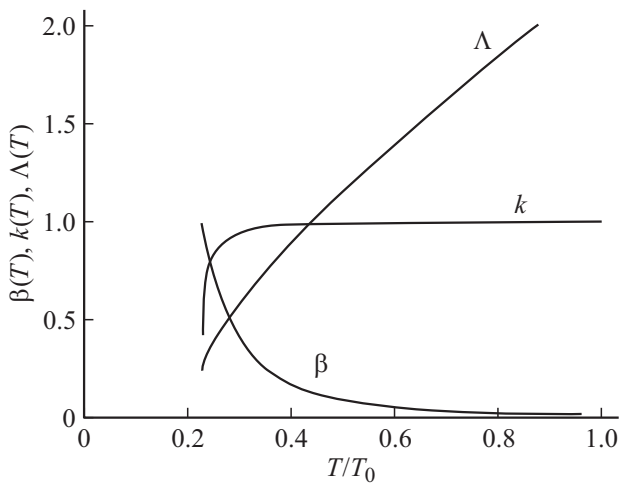
где  $h_{1,2}$  — корни уравнения (10b),  $f_0$  — постоянная интегрирования. Решением уравнения (10b) является эллиптический интеграл первого рода

$$F(\theta, k) = \frac{z_2 + z_0}{\Lambda_0}, \quad (11a)$$

$$\Lambda_0 = [f_2 (1 + (1 - \beta)^{1/2})]^{1/2} F(\pi/2, k), \quad k = \left( 1 - \frac{h_2^2}{h_1^2} \right)^{1/2},$$

где  $k$  — модуль интеграла,  $\Lambda_0 = \Lambda/\lambda_d$  — безразмерный период наноструктуры,  $z_0$  — постоянная интегрирования. В терминах эллиптических функций Якоби  $sn(x)$  зависимость параметра порядка от радиуса и времени имеет вид

$$\eta_2(r, t) = \pm h_1 \left[ 1 - k^2 sn^2 \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{z_2(r, t) + z_0}{\Lambda_0} \right) \right) \right]^{1/2}. \quad (11b)$$



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров предмартенситной наноструктуры кристалла согласно соотношениям (10) и (11) при  $g = 1.8$  и  $f_0 = 0.01$ .

Температурные зависимости модуля  $k$ , параметра  $\beta < 1$  и периода наноструктуры  $\Lambda = \lambda_d \Lambda_0$  ( $\lambda_d = 0.4 \text{ nm}$ ) при  $g = 1.8$  и  $f_0 = 0.01$  показаны на рис. 3. Видно, что при указанных значениях параметров наноструктура образуется при температурах выше критического значения  $T/T_0 = 0.23$ . Оценка периода наноструктуры  $\Lambda$  находится в диапазоне наблюдаемых в эксперименте предмартенситных наноструктур с твидовым (tweed) или апельсиновой корки рельефами поверхности кристалла. Рис. 4, *a* демонстрирует пространственно-периодическую зависимость параметра порядка  $\pm \eta_2(z_2)$  согласно уравнению (11b) при  $T/T_0 = 0.5$ ,  $z_0 = 0$  и указанных на рис. 3 значениях параметров  $g$  и  $f_0$ . Деформация кристалла, связанная с образованием микс-наноструктуры из альтернативных по знаку  $\eta_2^\pm$  решений (11b) уравнения (9), имеет вид [7]

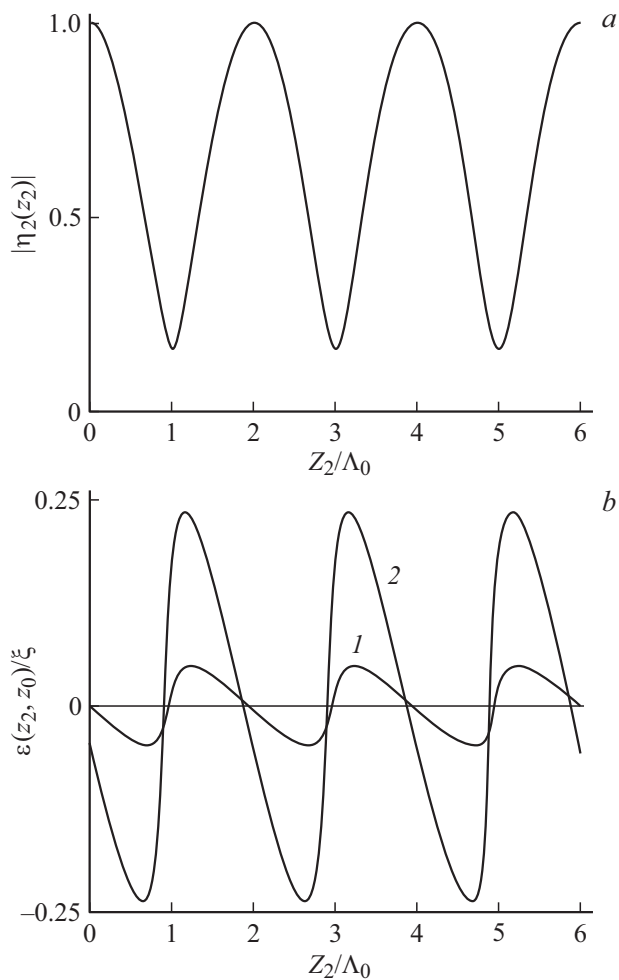
$$\varepsilon(z_2, z_0) = \xi [\eta_2^+(z_2 + z_0) + \eta_2^-(z_2)], \quad (12)$$

где  $\xi$  — дисторсия решетки кристалла при неоднородном распределении параметра порядка,  $z_0$  — сдвиг по фазе между альтернативными по знаку решениями уравнения (9). На рис. 4, *b* показана зависимость  $\varepsilon(z_2)$  в координатах  $\varepsilon(z_2, z_0)/\xi - z_2/\Lambda_0$  при  $z_0 = 0.1$  (кривая 1) и 0.5 (кривая 2). Видно, что при указанных значениях  $z_0$  сдвиг фаз влияет в основном на амплитуду предмартенситных деформаций кристалла.

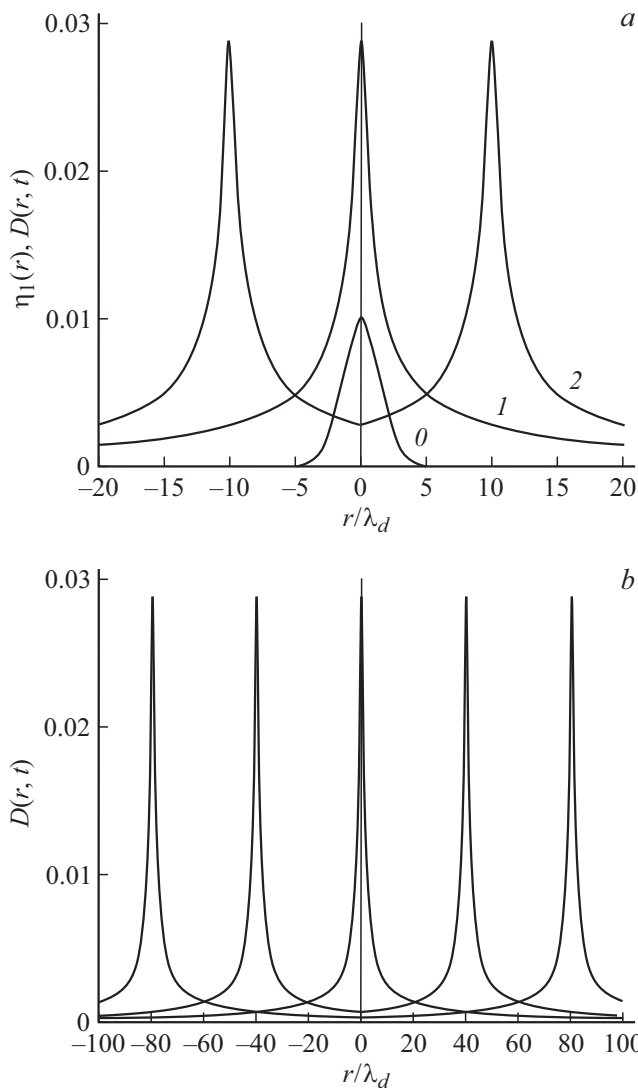
#### 4. Дислокации мартенситного превращения

Результаты молекулярно-динамического моделирования наноисточника дислокаций МП в кристалле сплава TiNi [5] наглядно демонстрируют, что элементарный носитель мартенсита — это дислокации мартенситного превращения. Приведенные в разделе 2 термодинамические расчеты базируются на характерных (фундаментальных) решениях нелинейного дифференциального уравнения Г–Л. Они указывают, на наш взгляд, путь для теоретического, аналитического решения вопроса об источнике дислокаций МП и механизме их образования. В настоящем разделе рассматривается возможная модель перехода предмартенситной наноструктуры кристалла (11)–(12) в структуру дискретных дислокаций МП. В основе модели лежат три предположения: 1) время релаксации упругих напряжений больше, чем время образования предмартенситных деформаций [9], 2) дискретные дислокации МП результат консолидации определенного числа упругих предмартенситных деформаций (12) и 3) вклад каждого радиального слоя в общую сумму убывает с ростом радиуса  $r$ , как  $1/r$ .

В результате сделанных предположений, получаем следующее уравнение для расчета структуры дискретных дислокаций, генерируемых гомогенным источником



**Рис. 4.** Пространственно-периодическая наноструктура кристалла согласно уравнению (11b) (*a*); (*b*) смешанная из двух альтернативных по знаку уравнений (11b) наноструктура (12) при сдвиге по фазе между ними  $z_0 = 0.1$  (кривая 1) и 0.5 (кривая 2).



**Рис. 5.** Дискретные дислокации МП (кривые 1 и 2) вблизи источника наномодуляции кристалла (кривая 0) (а) и вдали от него (б).

их образования,

$$D(r, t) = 2\pi \int_{-Z_2}^{Z_2} \frac{\varepsilon(z_2, z_0) dz_2}{\|\tilde{r}\| - |\tilde{t}| + \tilde{r}_0}, \quad (13)$$

где  $D(r, t)$  — распределение деформаций в дискретных дислокациях МП,  $Z_2 = \mp 10$  — пределы интегрирования (суммирования) предмартенситных деформаций,  $z_0 = 0.5$ ,  $\xi = 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tilde{r} = r/\lambda_d$ ,  $\tilde{r}_0 = r_0/\lambda_d = 1$  — минимальная величина радиуса  $r$ ,  $\tilde{t} = t/\tau$ . Зависимость  $D(r, t)$  показана на рис. 5, а для двух моментов времени:  $t/\tau = 0$  (кривая 1) и  $t/\tau = 10$  (кривая 2). Видно, что дискретные петли дислокаций МП появляются вначале вблизи источника наномодуляции кристалла (рис. 2). На рис. 5, а его иллюстрирует кривая, обозначенная символом 0. С течением времени ( $t/\tau = 20$  и 80) петли все дальше удаляются от своего источника (рис. 5, б). Видно

также, что максимальные деформации в петлях  $\approx 3\%$  имеют тот же порядок величины, что и в эксперименте.

## 5. Заключение

Таким образом, в рамках теории Гинзбурга–Ландау для неравновесных фазовых переходов первого рода и разумных предположений относительно пространственной консолидации локальных упругих полей предмартенситной наноструктуры кристалла продемонстрирован возможный ее переход в структуру дискретных дислокационных петель мартенситного превращения.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Г.В. Курдюмов, Л.Г. Хандрос. ДАН СССР **66**, 211 (1949).
- [2] B.A. Bilby. Phil. Mag. **44**, 782 (1953).
- [3] F.C. Frank. Acta Met. **1**, 15 (1953).
- [4] A. Sato, N. Mori. Mater. Sci. Eng. A **146**, 197 (1991).
- [5] W.S. Ko, S.B. Maisel, B. Grabovvski, J.B. Jcon. J. Neugebauer. Acta Mater. **123**, 90 (2017).
- [6] P.C. Hoenberg, A.P. Krekhov. Phys. Rep. **572**, 1 (2015).
- [7] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [8] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
- [9] Y. Noda, M. Takimoto, T. Nakagava, Y. Yamada. Met. Trans. A **19**, 265 (1988).

Редактор Ю.Э. Китаев