

PACS numbers: 05.70.Ln, 61.43.Hv, 61.72.Cc, 64.70.Kb

Структурные превращения вдали от равновесия

А. И. Олемской*, А. А. Кацнельсон**

**Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2,
40007 Сумы, Украина*

***Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
физический факультет,
119899 ГСП, Москва, Россия*

В рамках методов статистической физики, основанных на использовании неэргодической теории и фазового пространства с ультраметрической топологией, исследованы превращения сильно неравновесной конденсированной среды на микро- и макроскопическом структурных уровнях. На основе концепции перестраиваемого потенциального рельефа проведено разделение вектора смещения атомов на упругую и пластическую составляющие. Показано, что мартенситное превращение сводится не к термодинамическому, а синергетическому переходу, присущему сильно неравновесной системе. На макроскопических масштабах удаление от равновесия приводит к потере эргодичности, благодаря чему возникает иерархическая связь между различными структурными уровнями. В пространстве состояний такие структуры проявляют фрактальный характер, и их адекватное представление достигается за счет использования разложения Фурье по волнам распределения атомов, модулированным в ультраметрическом пространстве. В качестве приложения развитых методов рассматриваются: эволюция кристаллической структуры в ходе полиморфного ГПУ \leftrightarrow ГЦК-превращения через стадию образования одномерных длиннопериодных структур; кинетика низкотемпературной эволюции орторомбической фазы нестехиометрических оксидов через стадию гомологических структур; закономерности прямого и обратного превращений кристаллической и дефектной структур палладия в ходе насыщения водородом и дегазации; особенности мартенситного превращения (атермический характер и замороженность изменений макроструктуры, сочетание детерминированности и стохастичности, различное проявление гистерезиса, взрывной характер превращения при неполном циклировании, структурно зависимый дефект модуля, нетривиальное проявление эффекта памяти, особенности акустической эмиссии). На основе анализа фрактальной структуры распределения термодинамического потенциала в конфигурационном пространстве найде-

ны особенности временных асимптотик структурного фактора.

В межах методів статистичної фізики, що базуються на використанні неергодичної теорії і фазового простору з ультраметричною топологією, досліджено перетворення сильно нерівноважного конденсованого середовища на мікро- і макроскопічному структурних рівнях. На основі концепції про перебудову потенціального рельєфу проведено поділ вектора зсуву атомів на пружну й пластичну складові. Показано, що мартенситне перетворення зводиться не до термодинамічного, а до синергетичного переходу, що є властивим сильно нерівноважній системі. На макроскопічних масштабах віддалення від рівноваги призводить до втрати ергодичності, завдяки чому виникає ієрархічний зв'язок між різними структурними рівнями. У просторі станів такі структури виявляють фрактальний характер, і їхнє адекватне представлення досягається за рахунок використання розкладу Фур'є по хвилям розподілу атомів, модульованим в ультраметричному просторі. В якості застосування розвинутих методів розглядаються: еволюція кристалічної структури в ході поліморфного ГЦУ \leftrightarrow ГЦК-перетворення через стадію утворення одновимірних довгоперіодних структур; кінетика низькотемпературної еволюції орторомбічної фази нестехіометричних оксидів через стадію гомологічних структур; закономірності прямого й оберненого перетворень кристалічної і дефектної структур паладію в ході насичення воднем і дегазації; особливості мартенситного перетворення (атермічний характер і замороженість змін макроструктури, сполучення детермінованості і стохастичності, різноманітний прояв гістерезису, вибуховий характер перетворення при неповному циклюванні, структурно залежний дефект модуля, нетривіальний прояв ефекту пам'яті, особливості акустичної емісії). На основі аналізу фрактальної структури розподілу термодинамічного потенціалу в конфігураційному просторі знайдено особливості часових асимптотик структурного фактора.

Within the framework of the methods of statistical physics based on the use of the nonergodic theory and phase space with ultrametric topology, transformations of strong nonequilibrium condensed matter are studied at micro- and macroscopic structural levels. Based on the conception of rearranged potential relief, a displacement-vector partition into elastic and plastic parts is obtained. The martensitic transformation is shown to be not reducible to thermodynamic transformation, but to synergetic transition that inherent in systems far off equilibrium. On macroscopic scales, a moving off equilibrium causes ergodicity breaking, due to which the hierarchical coupling between different structure levels is appeared. Within the state space, such structures exhibit the fractal nature to be represented by means of Fourier series of atom distribution waves modulated in ultrametric space. As applications of proposed methods, we treat the following: crystal-structure evolution during polymorphic transformation of h.c.p. lattice to f.c.c. one through the stage of one-dimensional long-period structures; kinetics of low-temperature evolution of orthorhombic phase of HTSC nonstoichiometric metal oxides through the stage of homological structures; peculiarities of direct and backward transformations of crystal and defect structures of the palladium during its saturation by hydrogen and degassing process; peculiarities of the martensitic transformation (athermic character and freezing in macrostructure rearrangements, combination of both determinancy and stochasticity, different manifestation of hysteresis, explosive-like transformation at incomplete cycling,

structure-dependent defect of modulus, nontrivial manifestation of the memory effect, peculiarities of acoustic emission). On the basis of analysis of a fractal structure of thermodynamic-potential distribution in a configuration space, peculiarities of time asymptotics of the structure factor are revealed.

Ключевые слова: структура, мартенситное превращение, иерархическая соподчиненность, ультраметрическое пространство, неэргодичность.

(Получено 1 февраля 2002 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
 2. Смещения атомов сильно неравновесного кристалла
 3. Микроскопическая теория превращений мартенситного типа
 4. Фрактальная кинетика перестройки кристаллической структуры
 5. Особенности низкотемпературной эволюции орторомбической фазы оксидов
 - 5.1 Структурная релаксация
 - 5.2 Магнитная релаксация
 6. Кинетика наводороживания и дегазации палладия
 - 6.1 Образование и рост β -фазы
 - 6.2 Кинетика обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращений
 7. Проявление неравновесности в поведении мартенситной макроструктуры
 - 7.1 Обзор экспериментальных данных
 - 7.2 Термодинамическое описание мартенситных состояний
 - 7.2.1 Теория Ландау
 - 7.2.2 Термодинамический учет дальнедействующих полей и структурных неоднородностей
 - 7.2.3 Квазиравновесное описание мартенситных состояний
 - 7.3 Фрактальная картина формирования мартенситной структуры
 - 7.4 Сравнение теории с экспериментом
- Благодарности
Литература

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование структуры конденсированной среды и ее превращений занимает одно из центральных мест современного материаловедения, экспериментальной и теоретической физики (см. [1–10]). Значительное продвижение в этом направлении было достигнуто благодаря использованию представлений о перестройке кристаллической структуры как о фазовом превращении, наблюдающемся в магнетиках, сегнетоэлектриках, сверхпроводниках и т. д. [11–17]. В

последнее время большое внимание привлекают превращения в системах типа спиновых и структурных стекол, которые значительно удалены от состояния равновесия [18–21]. Их исследование требует использования методов статистической физики, основанных на неэргодической теории, картине фазового пространства с ультраметрической топологией и т. п. [22–24]. Есть основания полагать, что указанные особенности должны проявляться не только в аморфном состоянии, но и во всех системах, значительно удаленных от термодинамического равновесия [25].

Предлагаемая работа посвящена теоретическому исследованию структурных превращений конденсированной среды, которая благодаря интенсивному внешнему воздействию приобретает сильно неравновесный характер. Будет развит подход, который позволяет последовательным образом представить перестройку кристаллической структуры на микроскопическом (разделы 2, 3), а также мезо- и макроскопическом уровнях (разделы 4–7).

Известно, что при описании кристаллического превращения как фазового перехода типа смещения параметр порядка сводится к компоненте тензора деформации решетки. Однако при этом совершенно неясно как разделить полевую (упругую) и материальную (пластическую) составляющие вектора смещения атомов в процессе превращения. В разделе 2 эта проблема разрешается на основе концепции перестраиваемого потенциального рельефа. Показано, что динамическая компонента вектора смещений описывает колебания атомов в неизменном рельефе, а смещение его минимумов при удалении от равновесия — деформацию превращения кристаллической решетки. При этом оказывается (раздел 3), что переход типа мартенситного превращения не может быть сведен к обычному фазовому переходу. Наиболее адекватным его представлением является синергетический подход, который сводится к теории Ландау только в адиабатическом приближении, отвечающем диссипативному режиму эволюции системы.

Кроме указанных особенностей микроскопического характера, влияние значительного удаления от равновесия распространяется на уровни, отвечающие более крупным масштабам. При этом, благодаря потере эргодичности, в ходе превращения возникает иерархическая связь между различными структурными уровнями. Для таких систем становятся неприменимыми стандартные методы фурье-анализа. Их модификация для иерархически связанных кристаллических структур изложена в разделе 4. Показано, что адекватное представление таких структур, проявляющих фрактальный характер, достигается за счет использования разложения Фурье по волнам распределения атомов, модулированным в ультраметрическом пространстве. Использование такой концепции позволяет объяснить ряд экспериментальных данных, обусловленных структурной релаксацией, в ходе которой когерентное связывание структурных единиц

разных уровней приводит к образованию единого статистического ансамбля. Анализ этих данных применительно к различным системам проводится в разделах 4–7.

В первом из них рассматривается эволюция кристаллической структуры в ходе полиморфного ГПУ \leftrightarrow ГЦК-превращения, которое осуществляется через стадию образования одномерных длиннопериодных структур (ОДС). Показано, что термодинамический потенциал, отвечающий различным типам ОДС, является фрактальным, а эволюция системы определяется движением по иерархическому дереву, представляющему ультраметрическое пространство. В системах с сильно выраженной иерархией ОДС практически стабильны или медленно релаксируют в другой тип. При наличии дальнедействия стабилизация ОДС обеспечивается за счет роста их периода. Описана кинетика перестройки нестабильных ОДС.

В подразделе 5.1 исследована кинетика низкотемпературной эволюции орторомбической фазы нестехиометрических оксидов через стадию гомологических и/или микрокристаллических структур. Показано, что адекватное представление процесса структурной перестройки требует использования концепции ультраметрического пространства. На основе анализа фрактальной структуры распределения термодинамического потенциала в конфигурационном пространстве найдены особенности временных асимптотик структурного фактора и оценено время образования и распада структуры. Показано, что при росте нестехиометричности наблюдается переход от дебаевской кинетики к замедленной степенной или логарифмической.

Поскольку кристаллические структуры, рассмотренные в подразделе 5.1, отвечают высокотемпературным сверхпроводникам, магнитные свойства которых проявляют, подобно структурным, релаксационный характер, то естественно ожидать, что процессы структурной и магнитной релаксаций будут взаимно связанными. В подразделе 5.2 показано, что наличие такой связи позволяет объяснить данные о магнитной релаксации без привлечения дополнительных моделей типа сверхпроводящего стекла.

Еще один пример иерархических структур представляет система *переходной металл–металлоид*, рассмотренная на примере Pd–H в разделе 6. Особенности ее поведения связаны с тем, что насыщение водородом приводит к изоморфному $\alpha \rightarrow \beta$ -превращению, сопровождающемуся значительным расширением решетки и, следовательно, образованием дефектов. В подразделе 6.1 установлено, что кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения описывается уравнением типа Авраами, содержащим время в первой степени. Дано теоретическое объяснение экспериментально наблюдаемым зависимостям длительности инкубационного периода и логарифмической скорости роста содержания β -фазы от кристаллографической ориентации. Показано, что иерархически соподчиненные дефектные структуры образуются в ходе дегазации, при которой сжатие решетки за счет обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -

превращения приводит к значительному увеличению плотности дефектов. На основе рентгенографических исследований в подразделе 6.2 выяснены причины стабилизации β -фазы в результате циклирования процесса наводороживания. Построена теоретическая схема, позволяющая единым образом трактовать термодинамические и кинетические особенности процесса дегазации.

Раздел 7 посвящен исследованию особенностей поведения макроструктуры, возникающей в ходе мартенситного превращения (МП). На основе анализа экспериментальных данных о ее эволюции при изменении внешних условий развита теоретическая схема, позволяющая единым образом трактовать такие особенности как атермический характер МП и замороженность изменений макроструктуры, сочетание детерминированности и стохастичности в ее эволюции, различное проявление гистерезиса, взрывной характер МП при неполном циклировании, структурно зависимый дефект модуля, нетривиальное проявление эффекта памяти, особенности акустической эмиссии. Показано, каким образом развитие термодинамической схемы позволяет углубить описание неравновесной макроструктуры мартенсита. Оказывается, что для полного понимания экспериментальной ситуации следует использовать фрактальную теорию типа развитой для спиновых стекол. При этом обратимость МП требует использовать не одномерное, а двумерное иерархическое дерево, которое может менять свою структуру в ходе МП. В рамках такого подхода перестройка мартенситной макроструктуры представляется пучком траекторий между вершинами ортогональных ветвей двумерного дерева. В зависимости от последовательности включения механического и термического воздействий рассмотрены возможные проявления эффектов памяти при эволюции макроструктуры. Проведено сопоставление теории атомов сильно неравновесного кристалла с экспериментом.

2. СМЕЩЕНИЯ

В пренебрежении нулевыми колебаниями, имеющими квантовую природу, характерная особенность равновесной конденсированной среды состоит в периодическом распределении атомов по узлам решетки, положения которых $\mathbf{R}_m^{(0)}$, $m = 1, 2, \dots, N$ задаются минимумами потенциального рельефа $U(\mathbf{r})$. Внешнее воздействие, сводящееся к повышению температуры, приводит к динамическим смещениям $\mathbf{u}_m^{(d)}$, задающим колебания атомов относительно рельефа $U(\mathbf{r})$. В условиях слабого воздействия, когда допустимо адиабатическое приближение, картина колебаний определяется заданием потенциальной энергии атомов в зависимости от величин смещений [26]

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{m_1 \dots m_n} V^{(n)}(\mathbf{R}_{m_1}^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_{m_n}^{(0)}) \mathbf{u}_{m_1}^{(d)} \dots \mathbf{u}_{m_n}^{(d)} \quad (1)$$

где коэффициенты разложения $V^{(n)}$ представляют производные n -го порядка от энергии E по смещениям \mathbf{u}_m . При практическом использовании приходится обрывать ряд (1) на нескольких первых слагаемых (например, гармоническое приближение обеспечивается слагаемыми $n = 0, 1, 2$). Однако, с удалением от равновесия наблюдается не только увеличение динамических смещений $\mathbf{u}_m^{(d)}$, но и происходит изменение коэффициентов разложения (1), которое проявляется в размягчении упругих постоянных кристалла. Поскольку обрезанный ряд (1) может адекватно представить поведение системы только в том случае, когда отбрасываются члены со слабо изменяющимися коэффициентами $V^{(n)}$, то при значительном удалении от равновесия приходится удерживать много слагаемых, что обесценивает данный подход.

Изменение величин $V^{(n)}$ с ростом возбуждения означает перестройку потенциального рельефа $U(\mathbf{r})$, при которой минимумы $\mathbf{R}_m^{(0)}$ потенциала $U^{(0)}(\mathbf{r})$ невозбужденной системы смещаются в точки \mathbf{R}_m , а также могут исчезать или появляться дополнительно к имеющимся в исходной зависимости $U^{(0)}(\mathbf{r})$. Соответственно, усредненные положения атомов претерпевают статические смещения $\mathbf{u}_m^{(st)}$, которые в пренебрежении ангармонизмом сводятся к разности $\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_m^{(0)}$. Координатная зависимость $\mathbf{u}_m^{(st)}(\mathbf{R}_m)$, которая характеризует структуру, возникающую в результате перестройки потенциального рельефа, представляется разложением по степеням тензора деформации превращения

$$\eta_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{u}^{(st)}}{\partial x_i} \frac{\partial \mathbf{u}^{(st)}}{\partial x_j} - \delta_{ij} \right) \quad (2)$$

Тогда термодинамический потенциал $\Phi \equiv -T \ln \langle \exp(-E/T) \rangle$, получающийся после усреднения по динамическим смещениям, представляется разложением Ландау

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} A^{(n)} I_n(\hat{\eta}) \quad (3)$$

где $I_n(\hat{\eta})$ — инвариант n -го порядка, составленный из тензора $\hat{\eta}$, $A^{(n)}$ — параметры, определяемые внешним воздействием.

Анализ зависимости величин $A^{(n)}$ от параметров состояния позволяет изучить условия протекания структурных превращений мартенситного типа. Однако такой подход применим, строго говоря, лишь к квазиравновесным системам. Как отмечалось выше, в сильно неравновесном состоянии, где актуальна не только ближайшая окрест-

ность минимума \mathbf{R}_m , но и полный вид зависимости $U(\mathbf{r})$, нужно либо удерживать большое число членов ряда (3), либо моделировать перестройку рельефа $U(\mathbf{r})$ в целом. Мы следуем второму подходу.

По аналогии с методом функционала электронной плотности [27] потенциальная энергия (1) определяется равенством

$$E = \int U(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где опущена зависимость от времени. В свою очередь, распределение атомов $n(\mathbf{r})$ представляется функциональным рядом

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{\int \dots \int}_n K^{(n+1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \prod_{i=1}^n U(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (5)$$

характер которого определяется ядром $K^{(n+1)}$. Легко видеть, что самосогласованная система равенств (4), (5) приводит к решеточному представлению, которое определяется видом рельефа $U(\mathbf{r})$ вблизи его минимумов \mathbf{R}_l . Действительно, разбивая пространство на ячейки Вигнера–Зейтца, расположенные вблизи узлов \mathbf{R}_l , имеем

$$U(\mathbf{r}) = \sum_l U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \theta_l(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где $\theta_l(\mathbf{r})$ — фильтрующая функция, равная 1 внутри l -й ячейки и 0 вне ее. Потенциальную энергию $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ вблизи каждого узла \mathbf{R}_l можно разложить в ряд по динамическим смещениям атома $\mathbf{u}_l^{(d)} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_l$, после чего комбинирование равенств (4)–(6) приводит к исходному разложению (1). Подобным образом можно получить и разложение по статическим смещениям.

При малом отклонении от равновесия атомы в основном совершают колебательное движение в неизменном потенциальном рельефе, а статические смещения практически не проявляются. Такой процесс характеризуется микроскопически малым временем Дебая $\tau_D = a/c \sim 10^{-13}$ с, где a — межатомное расстояние, $c = \sqrt{\mu/\rho}$ — скорость поперечного звука, μ — модуль сдвига, ρ — плотность среды. При этом сдвиговая вязкость $\eta \gg \rho c a$ настолько велика, что практически не сказываются микроскопические флуктуации потенциального рельефа, который можно считать неизменным. Кроме колебаний атомы совершают флуктуационные перескоки через барьеры, которые отвечают процессу диффузии, характеризуемому временем $\tau_d \sim \tau_D \exp(U_m/T)$, где U_m — высота барьера, T — температура. Характерное время t квазиравновесного процесса удовлетворяет условию $t/\tau_d \sim (t/\tau_D) \exp(-U_m/T) \gg 1$, обеспечивающему диффузионный массоперенос.

При значительном удалении от равновесия сдвиговая вязкость становится настолько малой, что выполняется условие

$$\eta \ll \rho s a \exp(U_m/T), \quad (7)$$

при котором становятся существенными флуктуации потенциального рельефа. При этом в отличие от элементарных актов диффузии атомы не перескакивают через жесткий потенциальный барьер, а безактивационно переходят между узлами \mathbf{R}_i в моменты флуктуационного изменения рельефа $U(\mathbf{r}, t)$ (см. рис. 1). Такие процессы ответственны за пластическое течение среды. Разумеется, при этом поведение системы определяется не только окрестностями минимумов потенциального рельефа, а полным его видом. Более того, в согласии с эргодической гипотезой, определение макроскопических величин подразумевает усреднение по ансамблю рельефов $\{U(\mathbf{r})\}$, формирующемуся в результате флуктуаций зависимости $U(\mathbf{r}, t)$.

Таким образом, последовательное описание систем, значительно удаленных от состояния равновесия, приводит к концепции о потенциальном рельефе, который может менять свою форму $U(\mathbf{r})$ под внешним воздействием [25]. Покажем, каким образом эта концепция позволяет интерпретировать данные о ближнем порядке смещений, наблюдающемся вблизи полиморфных, мартенситных и ω -превращений [28]. В ходе таких превращений потенциальный рельеф $U_i(\mathbf{r})$, минимумы которого отвечают положениям атомов исходной фазы, перестраивается в рельеф $U_f(\mathbf{r})$ фазы, получающейся в результате превращения. Так, при ГЦК \rightarrow ГПУ-превращении три минимума ГЦК-решетки вдоль направления $\langle 111 \rangle$ сливаются в два минимума ГПУ-структуры в направлении $[0001]$. Разумеется, с приближением к точке превращения T_0 такая перестройка протекает не по всему объему. Поскольку вдали от T_0 флуктуации $\delta U(\mathbf{r}, t) \equiv U(\mathbf{r}, t) - U_i(\mathbf{r})$ пренебрежимо малы, то макроскопический ансамбль рельефов $\{U(\mathbf{r})\}$ практически сводится к исходному $U_i(\mathbf{r})$. С приближением к точке превращения флуктуации $\delta U(\mathbf{r}, t)$ изменяются таким образом, что в областях порядка корреляционной длины потенциальный рельеф приобретает конечную форму $U_f(\mathbf{r})$. Это и есть

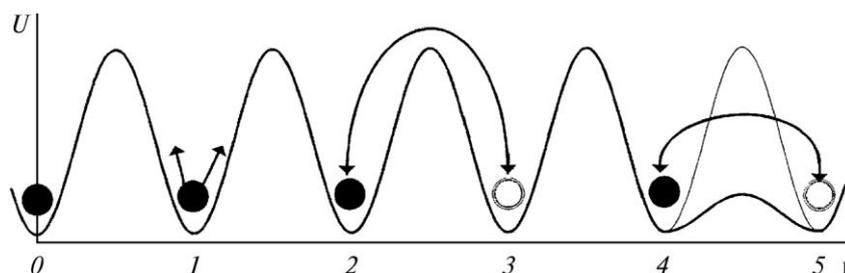


Рисунок 1. Вид координатной зависимости потенциальной энергии атомов: при колебаниях (атом 1), диффузии (атомы 2, 3) и пластическом течении (атомы 4, 5).

области ближнего порядка смещения. Подобно гетерофазным флуктуациям при переходах *порядок–беспорядок* эти области, будучи метастабильными, динамически исчезают и появляются в разных местах кристалла. С приближением к T_0 суммарный объем областей ближнего порядка растет, распространяясь на весь кристалл в точке фазового перехода T_0 . Происходящая в результате когерентная перестройка потенциального рельефа $\Delta U(\mathbf{r}) \equiv U_f(\mathbf{r}) - U_i(\mathbf{r})$ приводит к структурному превращению типа смещения.

3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ МАРТЕНСИТНОГО ТИПА

Настоящий раздел посвящен изложению картины, позволяющей представить каким образом ближний порядок статических смещений, описанный в предыдущем разделе, приобретает дальнедействующий характер. Иными словами, наша задача сводится к построению микроскопической теории фазовых переходов типа смещения. Наиболее актуальным примером такого рода является мартенситное превращение (МП), которое мы будем иметь в виду в дальнейшем.

МП представляет процесс, постоянное внимание к которому определяется не только его практической значимостью, но и богатством физического содержания картины явления. Уже сформулированные Г. В. Курдюмовым [29] особенности МП — бездиффузионный лавинообразный характер, незавершенность в двухфазной области и принципиальная роль скальвающих компонент упругих напряжений — показали, что использование микроскопической теории фазовых переходов типа смещения, основывающейся на концепции мягкой моды, может объяснить только отдельные стороны явления, но не картину МП в целом.

Вместе с тем сейчас осознано, что даже при термодинамическом превращении эволюция системы может быть адекватно представлена в рамках синергетического подхода [30]. Что касается МП, то можно утверждать, что богатство картины явления обусловлено его неравновесным характером, для отражения которого требуется использовать кинетические методы статистической физики [31]. На феноменологическом уровне такое описание сводится к использованию термодинамического потенциала Максвелла–Гюи [32]. Микроскопические теории [33, 34] основываются на лазерном механизме МП, согласно которому бездиффузионная перестройка структуры обеспечивается когерентной связью атомов за счет спонтанного испускания фононов системой, предварительно переведенной в неравновесное состояние. Использование лазерного механизма [35] позволяет естественным образом объяснить такие важные особенности МП, как лавинообразный характер и обратимость превращения, наличие габитусных плоскостей, увеличение пластичности, воз-

возможность протекания реконструктивных МП при неполном размягчении критической моды и т. д.

Согласно [36] обусловленное внешним воздействием отклонение от равновесия приводит к изменению одноатомных состояний, представленному в разделе 2 на основе концепции перестраиваемого потенциального рельефа $U(\mathbf{r})$. Пример такой перестройки приведен на рис. 2, из которого видно, что с отклонением от равновесия, кроме основного минимума, отвечающего исходному положению атомов в мартенситной фазе, зависимость $U(\mathbf{r})$ приобретает дополнительный минимум, связанный с аустенитной решеткой. В реальных условиях указанная перестройка реализуется в областях ближнего порядка, доля узлов в которых составляет $n \leq 1$. Рост величины n не приводит к когерентной перестройке решетки до тех пор, пока флуктуации потенциального рельефа в различных областях не будут скоррелированы за счет коллективной моды, роль которой играет TA -ветвь поперечных фононов.

Приступая к построению количественной картины, изложим синер-

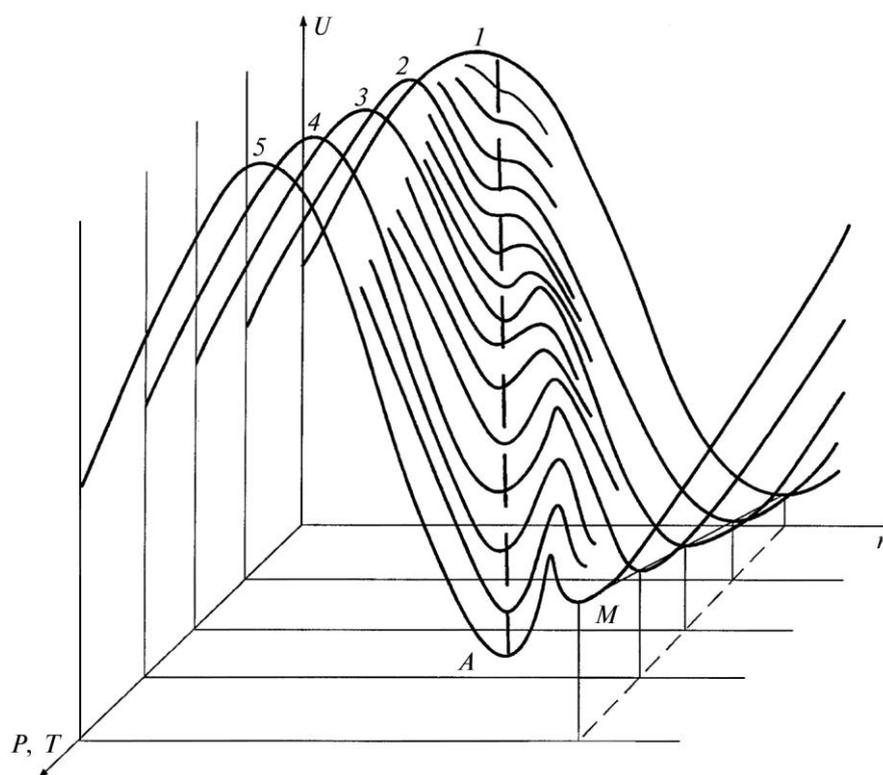


Рисунок 2. Изменение потенциального рельефа $U(\mathbf{r})$ с приближением к точке МП.

гетическую теорию МП, в рамках которой доля узлов n , определяющая степень перестройки одночастичных состояний, играет роль управляющего параметра [25]. Кроме того следует ввести параметр порядка ε и сопряженное поле σ , величины которых определяют поведение фоновой моды: параметр ε представляет сдвиговую компоненту деформации превращения, которая определяется плотностью бозе-конденсата статических ТА-фононов; поле σ сводится к соответствующей компоненте тензора упругих напряжений. Скорость изменения управляющего параметра \dot{n} задается, с одной стороны, интенсивностью диссипативных процессов, характеризуемой временем релаксации τ_n , а с другой — влиянием коллективной моды, которое определяется ее амплитудой ε и сопряженным полем σ :

$$\dot{n} = \frac{n_e - n}{\tau_n} - g_n \varepsilon \sigma. \quad (8)$$

Здесь n_e — значение n , задаваемое внешними условиями, g_n — положительная константа связи. Первое из уравнений, определяющих поведение коллективной моды, сводится к известному уравнению Максвелла для вязкоупругой среды [37]

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{\varepsilon}{\tau} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (9)$$

Здесь первый член отвечает релаксации деформации со временем τ , второй описывает течение среды под действием напряжений σ , η — сдвиговая вязкость. В стационарном состоянии $\dot{\varepsilon} = 0$ уравнение (9) сводится к закону Гука $\sigma = \mu \varepsilon$, где модуль сдвига μ задает время релаксации τ согласно известному соотношению [37]

$$\tau = \eta/\mu. \quad (10)$$

Соответственно, уравнение для скорости изменения упругих напряжений записывается в виде

$$\dot{\sigma} = -\frac{\sigma}{\tau_\sigma} + g_\sigma \varepsilon n, \quad (11)$$

где τ_σ , g_σ — положительные константы, первая из которых определяет процесс релаксации напряжений, вторая — их рост за счет перестройки атомного потенциала.

Особенность полученной системы состоит в линейном характере уравнения (9) для скорости изменения параметра порядка ε , и нелинейности уравнений (8), (11) для величин \dot{n} , $\dot{\sigma}$, изменение которых подчиняется поведению ε . Отрицательный характер нелинейной связи в уравнении (8) означает уменьшение доли перестроенных атомных конфигураций при увеличении упругой энергии коллектив-

ной моды. В рамках нашего подхода это обстоятельство отражает принцип Ле-Шателье. Соответственно, нелинейное слагаемое в уравнении (11) описывает положительную обратную связь, которая и является причиной самоорганизации конденсированной среды.

Указанные равенства формируют полную систему уравнений, которая определяет самосогласованное поведение коллективной моды фононов и одиночных возбуждений атомов в ходе МП. Диссипативный характер фазового перехода реализуется при соотношении времен релаксации $\tau_\sigma, \tau_n \ll \tau_\varepsilon$, согласно которому медленная эволюция параметра порядка $\varepsilon(t)$ подавляет быстрые изменения величин $\sigma(t), n(t)$. Тогда в уравнениях (9), (11) можно принять адиабатическое приближение $\dot{n}, \dot{\sigma} = 0$. В результате величины n, σ выражаются через ε следующими соотношениями:

$$n = \frac{n_e}{1 + (\varepsilon / \varepsilon_m)^2}; \quad \varepsilon^{-2} m \equiv A_n A_\sigma; \quad A_n \equiv \tau_n g_n; \quad A_\sigma \equiv \tau_\sigma g_\sigma; \quad (12)$$

$$\sigma = A_\sigma n_e \frac{\varepsilon}{1 + (\varepsilon / \varepsilon_m)^2} \quad (13)$$

Учитывая, что в стационарном состоянии $\dot{\varepsilon} = 0$ равенство (13) в пределе $\varepsilon^2 \ll \varepsilon_m^2$ должно переходить в закон Гука $\sigma = \mu \varepsilon$, получаем типичное значение параметра n_e :

$$n_c^{-1} \equiv A_\sigma / \mu = \tau_\sigma g_\sigma / \eta. \quad (14)$$

Временная зависимость параметра порядка $\varepsilon(t)$ определяется уравнением регрессии Ландау–Халатникова

$$\tau \dot{\varepsilon} = - \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} \quad (15)$$

где синергетический потенциал V в зависимости от параметра порядка ε определяется подстановкой равенства (13) в уравнение эволюции (9). При постоянных значениях τ, η зависимость $V(\varepsilon)$ в пределе $\varepsilon \ll \varepsilon_m$ сводится к разложению Ландау:

$$V = \frac{1}{2} \left[\varepsilon^2 - \frac{n_e}{n_c} \varepsilon_m^2 \ln \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} \right) \right] \cong \frac{A}{2} \varepsilon^2 + \frac{B}{4} \varepsilon^4, \quad (16)$$

$$A \equiv 1 - \frac{n_e}{n_c}, \quad B \equiv \varepsilon_m^{-2} = A_n A_\sigma. \quad (17)$$

Согласно (16), (17) характер стационарного состояния, отвечающего условию $\partial V / \partial \varepsilon = 0$, определяется соотношением между величиной параметра n_e , задаваемой внешними условиями, и критическим значе-

нием n_c , определенным равенством (14). В подкритическом режиме $n_e < n_c$, когда зависимость (16) является монотонно возрастающей, имеем стационарные значения $\varepsilon_0 = \sigma_0 = 0$, и конденсат фононной моды отсутствует. В противоположном случае $n_e > n_c$, когда в зависимости (16) параметр $A < 0$, синергетический потенциал $V(\varepsilon)$ приобретает минимум при конечной деформации $\varepsilon_0 = (|A/B|)^{1/2}$, и система спонтанным образом переходит в упорядоченное состояние

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 &= \frac{(A_\sigma / A_n)^{1/2}}{\mu} \sqrt{n_e - n_c}, \\ \sigma_0 &= (A_\sigma / A_n)^{1/2} \sqrt{n_e - n_c}, \\ n_0 &= n_c, \quad n_e > n_c.\end{aligned}\quad (18)$$

Отметим резкое нарастание деформации и напряжений при закритическом воздействии $n_e > n_c$, тогда как параметр атомной перестройки сохраняет постоянное значение, сводящееся к критическому.

Выше мы рассмотрели МП как непрерывное фазовое превращение, тогда как в действительности оно протекает по механизму первого рода. Для перехода к реалистичной картине следует учесть нелинейный характер диссипативного процесса, в ходе которого время релаксации $\tau(\varepsilon)$ приобретает диспергирующий характер, возрастая с увеличением спонтанной деформации. Принимая интервал изменения $\tau(\varepsilon)$ от релаксированного значения $(1 + \kappa)^{-1}\tau$, определяемого параметром дисперсии $\kappa > 0$, до прежней величины τ , удобно воспользоваться простейшей аппроксимацией [30]:

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{1}{\tau} \left[1 + \frac{\kappa}{1 + (\varepsilon / \varepsilon_\tau)^2} \right], \quad \tau \equiv \eta / \mu, \quad (19)$$

где положительный параметр ε_τ определяет характерный масштаб деформации, на котором проявляется дисперсия. В результате синергетический потенциал (16) приобретает более сложный вид:

$$V = \frac{\varepsilon^2}{2} \left[1 - \frac{n_e}{n_c} \frac{\varepsilon_m^2}{\varepsilon^2} \ln \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} \right) \right] + \kappa \frac{\varepsilon_\tau^2}{2} \ln \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_\tau^2} \right). \quad (20)$$

Если параметр n_e не превышает критическое значение

$$n_{cr} = n_c \left[1 + (\kappa - 1) \frac{\varepsilon_\tau^2}{\varepsilon_m^2} + 2 \frac{\varepsilon_\tau}{\varepsilon_m} \sqrt{\kappa \left(1 - \frac{\varepsilon_\tau^2}{\varepsilon_m^2} \right)} \right] \approx n_c \left(1 + 2\sqrt{\kappa} \frac{\varepsilon_\tau}{\varepsilon_m} \right), \quad (21)$$

где приближенное равенство записано в пределе $\varepsilon_\tau^2 \ll \varepsilon_m^2$, зависимость $V(\varepsilon)$ имеет монотонно возрастающий характер (см. кривую 1

на рис. 3а). При $n_e = n_{cr}$ появляется плато (кривая 2), которое с дальнейшим ростом $n_e > n_{cr}$ трансформируется в минимум, отделенный от точки $\varepsilon = 0$ барьером конечной высоты. Упорядоченная фаза становится синергетически выгодной, начиная со значения n_e , при котором достигается условие $V(0) = V(\varepsilon_0)$, обеспечивающее равенство значений потенциала в отсутствие порядка ($\varepsilon = 0$) и при стационарном значении $\varepsilon = \varepsilon_0$, отвечающем его минимуму (кривая 3). С дальнейшим ростом n_e при сверхкритическом значении

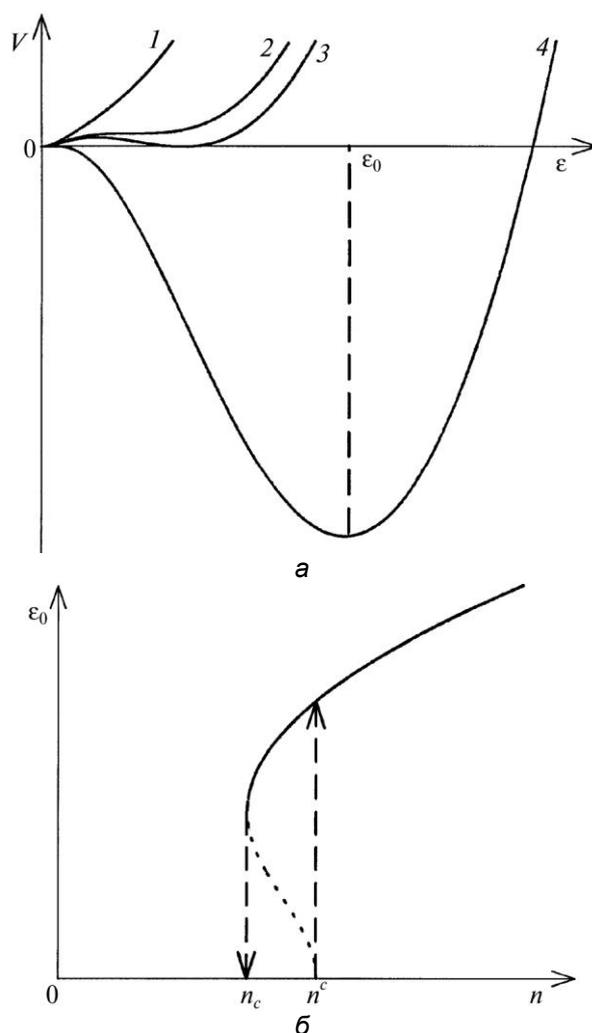


Рисунок 3. а — зависимость синергетического потенциала от параметра порядка при различных значениях управляющего параметра; б — зависимость стационарного значения параметра порядка от управляющего параметра.

$$n^c \equiv (1 + \kappa)n_c, \quad (22)$$

барьер, разделяющий состояния $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon = \varepsilon_0$, пропадает, и зависимость $V(\varepsilon)$ приобретает вид, присущий непрерывным переходам (кривая 4). Равновесное значение параметра порядка составляет

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\infty} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_m \varepsilon_{\tau}}{\varepsilon_{\infty}^2} \right)^2 \frac{n_e - n^c}{n_c}} \right]^{1/2}, \quad (23)$$

где введено обозначение

$$\varepsilon_{\infty}^2 \equiv \frac{1}{2} \left[\left(\frac{n_e}{n_c} - 1 \right) \varepsilon_m^2 - (1 + \kappa) \varepsilon_{\tau}^2 \right]. \quad (24)$$

Представленная синергетическая картина позволяет естественным образом интерпретировать особенности МП, если учесть, что отклонение от равновесия, приводящее к росту доли n перестроенных атомных конфигураций, отвечает образованию аустенитной фазы, т. е. обратному МП. Это означает, что исходное неупорядоченное состояние $\varepsilon = 0$ представляет мартенситную фазу, а упорядоченное $\varepsilon = \varepsilon_0$ — аустенитную.

При понижении температуры происходит прямое превращение, точка $T = M_i$ начала которого фиксируется условием $n_e(T) = n_i$, отвечающим равенству синергетических потенциалов мартенситной и аустенитной фаз (кривая 3 на рис. 3а). Безактивационное МП происходит при более низкой температуре, обеспечивающей условие $n_e(T) = n_{cr}$ (см. равенство (21)), при котором пропадает минимум синергетического потенциала (кривая 4). Как видно из рис. 3б, при обратном повышении температуры от значений $T < M_i$ наблюдается гистерезис: мартенситная фаза становится неустойчивой при гораздо большем значении $T > M_i$, отвечающем условию $n_e(T) = n^c$ (см. (22)). Наличие упругих напряжений приводит к тому, что условие равновесия фаз $n_e(T) = n_i$ выполняется не при одной температуре M_i , а в интервале от M_i до M_f . Действительно, упругие напряжения дают положительный вклад в синергетический потенциал (20), так что кривая зависимости $V(\varepsilon)$ на рис. 3а идет выше той, что отвечает условию $n_e(T) = n_i$ в их отсутствие, в связи с чем касание с осью абсцисс требует дополнительного охлаждения. При дальнейшем выделении мартенситной фазы упругие напряжения снова возрастают, температура фазового равновесия становится еще меньше и т. д. — до точки M_f , где мартенситная фаза заполняет весь объем.

Эстафетный механизм распространения мартенситной фазы объясняется поэтапной когерентной перестройкой потенциального рельефа. Так, если в локальной области возникла скоррелирован-

ная перестройка, то обусловленное ею испускание когерентных фононов способствует росту этой области до размера $\lambda = \eta/(c\rho)$, определяемого величиной сдвиговой вязкости.

4. ФРАКТАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ПЕРЕСТРОЙКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

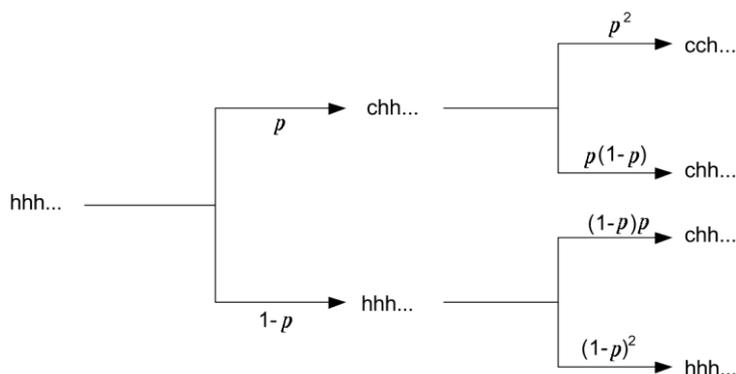
В процессе превращения исходная кристаллическая структура преобразуется в конечную, как правило, не прямым образом, а через промежуточную стадию. Одним из наиболее распространенных случаев такого рода является образование одномерных длиннопериодных структур (ОДС), наблюдающееся как при бездиффузионных превращениях (ГЦК→ГПУ, мартенситных и т. п.), так и при образовании сверхструктур типа Cu–Au//, фазы Лавеса и т. д. [38–41]. Термодинамическими условиями реализации ОДС являются наличие объемных и тепловых эффектов, малость энергии неоднородности [38], существенный вклад дальнедействующих полей (упругого [39], либо электростатического [40]), пересыщенность легирующим элементом в однофазной области [38]. Принципиально важную особенность ОДС представляет их неравновесный характер, в связи с чем становятся неприменимыми стандартные методы термодинамики. Они, в частности, не позволяют объяснить чрезвычайно замедленную кинетику эволюции ОДС, наиболее ярко выражающуюся в наличии характерной температуры, ниже которой обеспечивается устойчивость ОДС данного типа [41].

В некоторых случаях наличие ОДС может быть связано с особенностями электронного спектра, которые возникают с приближением поверхности Ферми к границе зоны Бриллюэна [40]. Такая ситуация имеет место, по-видимому, в системах CuAu, Cu₃Au, CuPt и кобальте, легированном малыми добавками Ta, Nb, Ge, Al, C [41]. Особенность сплава внедрения Co–C состоит в изменении электронного механизма стабилизации ОДС с ростом содержания углерода выше предела растворимости. Здесь структурная перестройка сопровождается перераспределением легирующего элемента, что, в свою очередь, приводит к изменению упругих полей. Термодинамическое исследование [39] показало, что при определенных условиях взаимно связанное распределение концентрации и дефектов упаковки должно приобретать периодический характер.

В отличие от обычной картины фазовых превращений термодинамическая выгодность ОДС не означает ее кинетическую реализацию по спинодальному механизму, либо механизму зарождения и роста. Оценки, проведенные в [41], показали, что при обеспечении определенных условий перераспределения концентрации кинетика перестройки одиночных прослоек одномерной структуры реализуется только при достаточном понижении температуры. Однако при этом

образуется неупорядоченная структура чередующихся прослоек разного типа, и требуется исследовать кинетику их взаимного упорядочения, обеспечивающую образование ОДС. Ниже будет показано, что решение этой задачи требует использования представлений об иерархических структурах [42].

Рассмотрим для определенности полиморфное превращение ГПУ→ГЦК. Если мгновенно перевести систему из области существования ГПУ-решетки, характеризуемой волновым числом k_h при температуре T_h , в соответствующую область T_c ГЦК-структуры с волновым числом k_c , то можно полагать, что термодинамический потенциал (ТП) Φ , отвечающий различным структурам (волновым числам k), изменится, как показано на рис. 4. Принципиально важным обстоятельством является наличие множества локальных минимумов ТП между состояниями k_h и k_c . Они отвечают метастабильным структурам k_a , $a = 1, 2, \dots$, которые и сводятся к ОДС. В процессе изотермической выдержки при температуре T_c система переходит из состояния k_h в k_c не непосредственно, а через ряд промежуточных структур k_a . Так, в сплаве Со–Та наблюдается переход $2H \rightarrow 15R_1$, реализующийся по следующей схеме ветвления [41]:



Здесь символ h и c означают окружение ПУ слоев, характерное для ГПУ- и ГЦК-решеток соответственно, p — вероятность возникновения одиночной c -укладки. На рис. 4 переходу $2H \rightarrow 15R_1$ соответствует перераспределение из минимума ТП, отвечающего состоянию k_h $2H$ -структуры ГПУ-решетки, в промежуточный минимум k_a , отвечающий структуре $15R_1$. Поскольку вероятность такого перехода ограничивается значением $p < 1$, следует положить, что параллельно с переходом $2H \rightarrow 15R_1$ идут и другие (так, в [41] с ростом содержания углерода в сплаве внедрения наблюдали последовательность структур $h_4c \rightarrow h_4c_4 \rightarrow (h_4c_4)_2h_2c_{10}h_2c_3 \rightarrow (h_4c_4)_2c_3h_2c_{16}h_2c_9$). В результате можно заключить, что прежде чем достичь термодинамически наиболее выгодного состояния k_c , система проходит ряд промежуточных состояний k_a , распределение по которым характеризуется вероятностями p_a . При этом на рис. 4 заполняются соответствующие локальные ми-

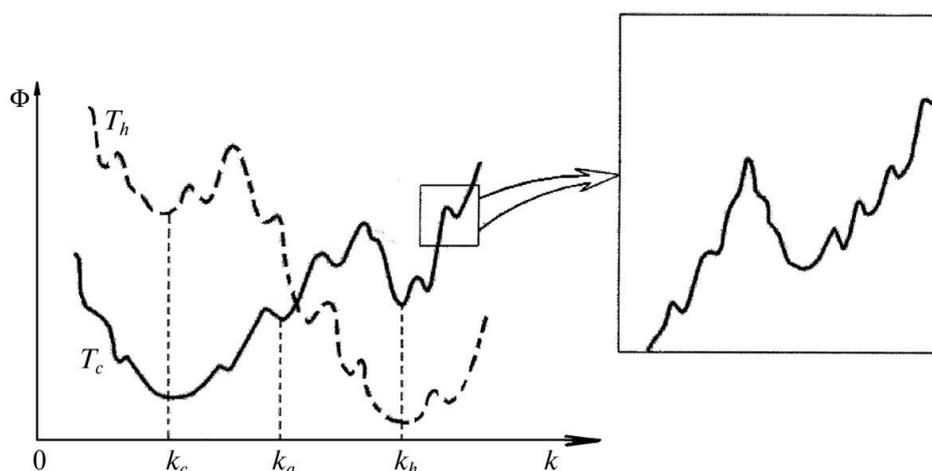


Рисунок 4. Изменение вида ТП в обратном пространстве при переходе из области температур T_h существования ГПУ-решетки в область T_c ГЦК-структуры (вставка показывает тонкую структуру минимума, проявляющуюся при увеличении масштаба разрешения).

нимумы зависимости $\Phi(k)$.

Нетрудно видеть, что эта зависимость имеет фрактальную структуру, для которой наиболее глубокие минимумы характеризуются хорошими рациональными числами¹, задающими период ОДС. Именно им отвечают идентифицированные в эксперименте [38, 41] структуры типа NR , где $N \gg 1$ — целое число, характеризующее период ОДС. Однако, если взять две ОДС, отвечающие ближайшим минимумам при волновых числах $k_1 = (\pi/d)n_1$ и $k_2 = (\pi/d)n_2$, где d — расстояние между ПУ-плоскостями, $n_{1,2}$ — хорошие рациональные числа, принадлежащие интервалу $(2/3, 1)$, то между ними всегда можно найти счетное множество других рациональных чисел n_a . Они отвечают ОДС, являющимися промежуточными при перестройке структуры k_1 в k_2 . Поскольку последние различаются меньше, чем первоначальные k_1 и k_2 ($|k_1 - k_2| \ll |k_c - k_h|$), можно ожидать, что отвечающие им минимумы на зависимости $\Phi(k)$ имеют более высокий порядок малости в сравнении с теми, что отвечают k_h, k_c (см. увеличение масштаба на рис. 4). В свою очередь, каждый из минимумов, различимых при данном масштабе, выявляет при дальнейшем его увеличении более тонкую структуру минимумов, которые имеют меньшую глубину и отвечают более близким ОДС (рис. 5а). Для макроскопической системы, содержащей бесконечное множество ПУ-слоев, представленную процедуру детализации вида зависимости $\Phi(k)$ можно проводить бесконечно, пока не будет достигнут уровень опи-

¹ Рациональное число $m/n < 1$ тем лучше, чем меньше целые числа m, n .

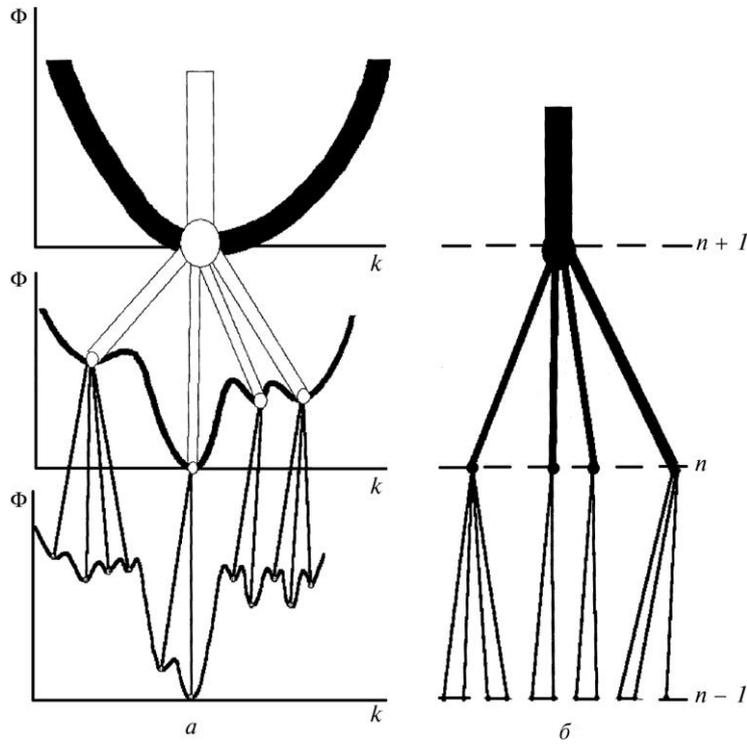


Рисунок 5. *а* — детализация зависимости ТП от волнового вектора при уменьшении масштаба разрешения ОДС; *б* — соответствующее иерархическое дерево, изображающее ультраметрическое пространство.

сания, отражающий изменение ТП при образовании минимального кластера скоррелированных сдвигов ПУ-слоев.

Описанная картина, количественная сторона которой представлена ниже, показывает, что после мгновенного перевода структуры k_n , отвечающей температуре T_n , в область T_c сначала происходят скоррелированные сдвиги одиночных ПУ-слоев в кластерах минимального размера, отвечающих заполнению самых мелких минимумов зависимости $\Phi(k)$. Корреляция минимальных кластеров приводит к их объединению, что отражается заполнением минимумов следующего, более низкого порядка малости. В свою очередь, эти кластеры объединяются в более крупные, которым на зависимости $\Phi(k)$ отвечают еще более глубокие минимумы. Указанный процесс, означающий поэтапное установление корреляции, повторяется многократно, пока не будет достигнута структура k_c . Принципиальная особенность такого процесса состоит в его иерархической структуре — минимальные кластеры образуются только после сдвига отдельных ПУ-слоев, более крупные кластеры объединяются из мелких (а не ПУ-слоев!) и т.

д. На зависимости $\Phi(k)$ это отражается в иерархической последовательности заполнения минимумов разной глубины — глубокие требуют предварительного заполнения более мелких (см. рис. 5а).

Описание представленной ситуации требует использования пространства с ультраметрической топологией, геометрическим образом которого является иерархическое дерево Кейли. Как видно из рис. 5б, такое дерево, отражающее изменение топологии изоповерхности $\Phi(k) = \text{const}$, дает наглядное представление последовательности перестройки структуры. Так, если в момент времени, отвечающий $n-1$ уровню, реализуются кластеры, характеризуемые волновыми числами k_{a_b} ($a_b, b = 1, 2, \dots$), то с переходом на n -й уровень состояния k_{a_1} объединяются в суперкластер k_1 , состояния k_{a_2} — в k_2 и т. д. На уровне $n+1$ объединение суперкластеров k_a дает результирующую структуру k_c .

Таким образом, процесс структурного превращения через стадию ОДС представляет поэтапное слияние кластеров ПУ-слоев, не сводящееся к смещению отдельных слоев. Поэтому при исследовании кинетики уместно перейти от использования геометрического пространства (например, пространственных волн смещений [39]) к описанию эволюции системы в ультраметрическом пространстве. Топология последнего наиболее удачно отражает иерархическую структуру процесса.

Для количественного описания введем числа заполнения $n_i, i = 1, 2, \dots, N$, определенные таким образом, что $n_i = 1$, если i -й слой находится в положении s , и $n_i = 0$ — если в h ($N \rightarrow \infty$ — полное число ПУ-слоев). Пусть заданным внешним условиям (температуре и концентрации) отвечает среднее значение n_i^- , определяющее число слоев $N_c = n_i^- N$. Задача состоит в описании пространственно-временного коррелятора флуктуаций $\delta n_i(t) = n_i(t) - n_i^-$

$$S_{ij}(t) = \langle \delta n_i(t) \delta n_j(0) \rangle, \quad (25)$$

где t — время, i, j — индексы слоев. В силу периодичности в их пространственном распределении, удобно ввести решеточный фурье-образ

$$\delta n_k = N^{-1} \sum_i \delta n_i \exp(-ikR_i), \quad (26)$$

где k — волновое число, R_i — координата i -го слоя. Однако при этом упускается специфика представленной выше картины поэтапной перестройки структуры. Для ее учета следует разбить полный объем образца V на иерархически соподчиненную систему взаимно вложенных друг в друга объемов разной величины, каждый из которых отвечает кластерам скоррелированных сдвигов. Так, максимальный объем V составляется из задаваемых координатами r_{a_1} объемов V_{a_1}

$\ll V$, где индекс $a_1 = 1, 2, \dots, N_1$, нумерует эти объемы. В свою очередь, каждый из кластеров V_{a_1} , состоит из еще меньших объемов $V_{a_1 a_2}$, положение которых задается координатами $r_{a_1 a_2}$, $a_2 = 1, 2, \dots, N_2$. Указанную процедуру поэтапного разделения объемов можно проводить бесконечно, выделяя объемы $V_{a_1 a_2 \dots a_n}$, задаваемые координатами $r_{a_1 a_2 \dots a_n}$, где наборы индексов $a_l = 1, 2, \dots, N_l$, $l = 1, 2, \dots, n \rightarrow \infty$ определяют каждый заданный кластер. Условие такого разбиения сводится к требованию $V_{a_1 \dots a_{l-1}} \gg \gg V_{a_1 \dots a_l}$, которое обеспечивается неравенством $N_l \gg 1$.

После указанного разбиения решеточный фурье-образ должен браться по минимальному кластеру $V^{(n)} \equiv V_{a_1 \dots a_n}$:

$$\delta n_k(r_{a_1 \dots a_{n-1}}) = \frac{1}{N_n} \sum_{R_i \in V^{(n)}} \delta n(R_i) \exp[-ik(R_i - r_{a_1 \dots a_{n-1}})]. \quad (27)$$

В результате получаем модулированную (зависимостью от координаты $r_{a_1 \dots a_{n-1}}$) амплитуду пространственной волны $\delta n_k(r_{a_1 \dots a_{n-1}}) \equiv \delta n_k^{n-1}$. Указанную модуляцию [10] можно учесть, совершая последующее фурье-преобразование по координате $r_{a_1 \dots a_{n-1}} \in V^{(n-1)}$ с фазовым множителем $N_{n-1}^{-1} \exp[-ik(r_{a_1 \dots a_{n-1}} - r_{a_1 \dots a_{n-2}})]$. Продолжая эту процедуру до объема V , приходим к следующему обобщению ряда Фурье на иерархизованные структуры:

$$\delta n_k = \sum_{r_{a_1} \in V^{(1)}} \frac{1}{N_1} e^{-ikr_{a_1}} \sum_{r_{a_1 a_2} \in V^{(2)}} \frac{1}{N_2} \exp[-ik(r_{a_1 a_2} - r_{a_1})] \dots$$

$$\sum_{R_i \in V^{(n)}} \frac{1}{N_n} \exp[-ik(R_i - r_{a_1 \dots a_{n-1}})] \delta n(R_i) = \frac{1}{N} \sum_{r_{a_1}} \dots \sum_{r_{a_{n-1}}} \sum_{R_i \in V^{(n)}} e^{-ikR_i} \delta n(R_i), \quad (28)$$

где учтено, что

$$N = \prod_{i=1}^n N_i.$$

Проведенное разбиение прямого пространства приводит к соответствующей кластеризации сопряженного k -пространства вблизи волнового числа обратной решетки ГПУ-структуры. Нетрудно видеть, что наиболее грубой координатной зависимости от r_{a_1} отвечает задание соответствующей функции на N_1 точках k_{a_1} наименьшей зоны k -пространства $\tilde{V}^{(1)}$ размером $K_1 = (N_1/N)(2\pi/d)$, где d — расстояние между ПУ-слоями. В свою очередь, координатам $r_{a_1 a_2}$ отвечают точки $k_{a_1 a_2}$, разделенные интервалом K_1 в области $\tilde{V}^{(2)}$ размером $K_2 = N_2 K_1 = (N_1 N_2/N)(2\pi/d)$. Наконец, изменению координаты R_i на межатомных расстояниях отвечают наиболее редко расположенные точки $k_{a_1 \dots a_n} \in \tilde{V}^{(n)}$, заполняющие зону Бриллюэна с интервалом $K_n = 2\pi/(N_n d)$. Преобразование, обратное (28), имеет вид

$$\begin{aligned}\delta n_i &= \sum_{k_{a_1} \dots k_{a_n} \in \mathcal{V}^{(n)}} \exp(-ik_{a_1 \dots a_n} R_i) \dots \sum_{k_{a_1} \in \mathcal{V}^{(1)}} e^{-ik_{a_1} R_i} \delta n(k_{a_1}, \dots, k_{a_1 \dots a_n}) = \\ &= \sum_{k \in \mathcal{V}^{(n)}} \dots \sum_{k \in \mathcal{V}^{(1)}} e^{-ik R_i} \delta n_k,\end{aligned}\quad (29)$$

Поскольку каждому последующему из введенных наборов волновых чисел $k_{a_1}, \dots, k_{a_1 \dots a_n}$ отвечают все большие масштабы, то можно ожидать, что им соответствуют и более глубокие минимумы зависимости $\Phi(k)$. Таким образом, проведенное разбиение объемов $\mathcal{V}^{(n)}$ прямого пространства и отвечающее ему разбиение k -пространства на множества $\tilde{\mathcal{V}}^{(n)}$ отражают иерархическую соподчиненность сопряженных пространств $\mathcal{V}^{(n)}, \tilde{\mathcal{V}}^{(n)}$ на разных уровнях n . Покажем, что такая связь наиболее просто отражается, если представить множества $\mathcal{V}^{(n)}, \tilde{\mathcal{V}}^{(n)}$ в ультраметрическом пространстве, расстояние между точками которого задается числом шагов по уровням иерархического дерева, приводящим к общему предку.

С этой целью перейдем от бесконечных последовательностей рядов (28), (29) к суммированию по уровням иерархии α , полагая, что каждый из них отвечает ансамблю объемов $\{V_\alpha\}$, имитирующему набор $\{\mathcal{V}^{(l)}\}$ введенных выше объемов $V_{a_1 \dots a_l}$, $l=1, \dots, n \rightarrow \infty$ (при этом $(\alpha-1)$ -й ансамбль соподчинен α -му, тот в свою очередь $(\alpha+1)$ -му и т. д.). Принимая, что распределение по ансамблям задается вероятностью p_α , $\sum_\alpha p_\alpha = 1$, представим ряды (28), (29) в виде

$$\delta n_k = \sum_\alpha p_\alpha \delta n_k^\alpha, \quad \delta n_k^\alpha = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{R_i \in V_\alpha} \delta n_i e^{-ik R_i} \equiv \frac{1}{N_\alpha} \sum_i \delta n_i^\alpha e^{-ik R_i}, \quad (30)$$

$$\delta n_i = \sum_\alpha p_\alpha \delta n_i^\alpha, \quad \delta n_i^\alpha = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{k \in \mathcal{V}_\alpha} \delta n_k e^{ik R_i} \equiv \sum_k \delta n_k^\alpha e^{ik R_i}. \quad (31)$$

С физической точки зрения суммирование по индексу иерархии α означает, что кинетика перестройки ОДС определяется переходами от низших уровней к высшим, которые обеспечивают движение к вершине иерархического дерева.

С учетом представлений (30), (31) структурный фактор (25) принимает вид

$$S_j(t) = \sum_{\alpha, \beta} p_\alpha p_\beta S_j^{\alpha\beta}(t), \quad S_j^{\alpha\beta}(t) \equiv \langle \delta n_i^\alpha(t) \delta n_j^\beta(0) \rangle. \quad (32)$$

Для каждого из ансамблей $\{V_\alpha\}$ временная зависимость коррелятора (32) имеет дебаевский вид [43]

$$S_j^{\alpha\beta}(t) = S_j^\alpha \exp(-t / \tau_{\alpha\beta}), \quad S_j^\alpha(t) \equiv \langle \delta n_i^\alpha(0) \delta n_j^\alpha(0) \rangle. \quad (33)$$

Поскольку в заданный момент времени корреляция осуществляется

только внутри данного кластера V_α , статический коррелятор $S_{ij}^{\alpha\beta}(0)$ отличен от нуля лишь при $\alpha = \beta$. С другой стороны, перестройка кластеров с течением времени приводит к зависимости времени релаксации $\tau_{\alpha\beta}$ от расстояния $u = u_{\alpha\beta}$ между этими кластерами в ультраметрическом пространстве. Принимая последнее однородным² и переходя к фурье-образу по решеточным индексам i, j внутри наименьшего кластера, из (32), (33) получаем структурный фактор ОДС:

$$S_k(t) = S_k \int \rho(u) \exp\{-t / \tau(u)\} du, \quad (34)$$

$$S_k \equiv \sum_\alpha \rho_\alpha S_k^\alpha, \quad S_k^\alpha \equiv \frac{1}{N_\alpha} \sum_{R_i=R_j} S_{ij}^\alpha \exp[-ik(R_i - R_j)], \quad (35)$$

где учтено, что минимальный кластер микроскопически однороден.

Хотя приведенная схема описания ОДС напоминает предложенную в теории спиновых стекол [21], она принципиально отличается от нее. Действительно, состояние спинового стекла задается функцией $q(x)$, обратная к которой определяет суммарную вероятность x иметь иерархическому набору ансамблей перекрытие, не превышающее q :

$$x(q) = \int_{q_{\min}}^q \rho(q') dq', \quad \rho(q) \equiv \sum_{\alpha, \beta} \rho_\alpha \rho_\beta \delta(q - S^{\alpha\beta}). \quad (36)$$

Случайный характер взаимодействия в спиновом стекле обуславливает вероятностный характер функции распределения $\rho(q)$ [24], в связи с чем ее моменты (в частности, момент первого порядка, сводящийся к структурному фактору (34)) являются случайными величинами. В нашем случае величина

$$S = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q \rho(q) dq = \int_0^1 q(x) dx$$

детерминирована. Кроме того, если в спиновом стекле статический коррелятор $S_{ij}^{\alpha\beta}(0) \neq 0$ и при $\alpha \neq \beta$ [21], то в нашем случае он отличен от нуля только при условии $\alpha = \beta$, когда его значение отвечает параметру Эдвардса–Андерсона. Однако это вовсе не означает отсутствие корреляции различных состояний α, β ансамбля $\{V_\alpha\}$ — согласно (33) она осуществляется не за счет непосредственного взаимодействия, а посредством корреляции разных объемов $V_{a_1 \dots a_l}$ при переходе от l -го ансамбля к $(l+1)$ -му. Именно этот переход отражается временной зависимостью в (33).

Для нахождения явного вида зависимости $S_k(t)$ в (34) требуется

² Однородным является ультраметрическое пространство, изображаемое деревом Кейли с постоянной ветвимостью.

задать распределения $\rho(u)$, $\tau(u)$ в ультраметрическом пространстве. Их определение сводится к микроскопической задаче [44], и в рамках феноменологического подхода мы ограничимся исследованием возможных видов $S_k(t)$ при допустимых мажорантах распределений $\rho(u)$, $\tau(u)$. При фиксированной температуре T время релаксации задается высотой потенциального барьера $\Phi(u)$ согласно аррениусовскому соотношению

$$\tau(u) = \tau_0 \exp\{\Phi(u)/T\}, \quad (37)$$

где τ_0 — микроскопическое время Дебая. Для оценки возможных видов зависимостей $\Phi(u)$ будем исходить из того обстоятельства, что при больших размерах кластеров величина ТП пропорциональна их объему. Поэтому один шаг по дереву Кейли, отвечающий однократному объединению K кластеров, приведет к увеличению ТП в K раз. Расстоянию u отвечают L шагов, с которыми связано изменение $\Delta\Phi \sim K^L = \exp(L \ln K) = \exp(\text{const } u)$. Таким образом, в термодинамическом пределе реализуется наиболее выраженная экспоненциальная зависимость $\Phi(u)$ высоты ТП в ультраметрическом пространстве. При малых размерах кластеров и наличии дальнедействующих сил ТП с ростом объема увеличивается гораздо медленнее, в соответствии с чем зависимость $\Phi(u)$ будет слабее экспоненциальной. Аппроксимируем ее логарифмической, степенной и экспоненциальной функциями:

$$\Phi_l(u) = Q \ln(u/u_0), \quad \Phi_p(u) = Qu^a, \quad \Phi_e(u) = Q \exp(u/u_0). \quad (38)$$

где постоянные Q , u_0 , a определяются параметрами состояния. Что касается функции $\rho(u) \equiv \rho_\alpha$, определяющей распределение по состояниям $\{V_\alpha\}$ в ультраметрическом пространстве, то она должна быть монотонно спадающей. Мажорируем ее зависимостями

$$\rho_s(u) = u^{-D}, \quad \rho_w(u) = \exp(-u/\varepsilon), \quad (39)$$

где $D \in (0,1)$ — фрактальная размерность, ε — параметр, определяющий глубину иерархической связи.

Подставляя в (34) зависимости (37)–(39), методом перевала найдем асимптотики $t \rightarrow \infty$, представленные в табл. 1.

Сильная иерархическая связь характеризуется медленно спадающим степенным распределением $\rho_s(u)$ уровней в ультраметрическом пространстве. При этом логарифмическое нарастание $\Phi_l(u)$ высоты фрактального рельефа дает степенное спадание коррелятора (34), степенное нарастание рельефа $\Phi_p(u)$ приводит к более медленной логарифмической зависимости $S_k(t)$ и, наконец, экспоненциальное $\Phi_e(u)$ дает двойную логарифмическую зависимость $S_k(t)$. Соответственно, в слабо иерархических системах, характеризующихся

ТАБЛИЦА 1. Возможные асимптотики коррелятора $S_k(t)$ при $t \rightarrow \infty$.

$S_k(t)$	$\Phi(u)$	$\Phi_p(u)$	$\Phi_e(u)$
$p_w(u)$	$e^{-t}, \beta = (1 + Q/T)^{-1}$	$\exp\left[-\left(\frac{T}{Q} \ln \frac{t}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{a}}\right]$	$\left(\frac{T}{Q} \ln \frac{t}{\tau_0}\right)^{-\frac{u_0}{\varepsilon}}$
$p_s(u)$	$t^\gamma, \gamma = (1 + D)T/Q$	$\left(\frac{T}{Q} \ln \frac{t}{\tau_0}\right)^{-\frac{D}{a}}$	$\left[u_0 \ln\left(\frac{T}{Q} \ln \frac{t}{\tau_0}\right)\right]^{-D}$

быстро спадающим экспоненциальным распределением $p_w(u)$, имеем последовательно закон Колерауша [43], квазистепенное и логарифмическое спадание. Согласно [45], такая ситуация не зависит от ветвимости дерева Кейли и сохраняется при случайном ветвлении. Характерно, что при степенном и экспоненциальном нарастании высоты фрактального рельефа максимальное значение коррелятора $S_k(t) \sim 1$ удерживается при температурах ниже значения

$$T_A(t) \leq Q/\ln(t/\tau_0). \quad (40)$$

Как показывают зависимости $S_k(t)$, приведенные в табл. 1, критическое замедление процесса перестройки кристаллической структуры, отвечающее переходу от быстро спадающей экспоненциальной зависимости к более плавным степенной и логарифмической, реализуется для любого фрактального рельефа в случае сильно иерархических систем. В слабо иерархических для обеспечения критического замедления требуется, по крайней мере, степенное нарастание высоты рельефа в ультраметрическом пространстве. Следует, однако, иметь в виду, что указанное замедление проявляется лишь до некоторого момента τ_M , а при $t \gg \tau_M$ реализуется дебаевская зависимость $S_k(t) \sim \exp(-t/\tau_M)$ [43]. Физическая причина такого поведения обусловлена тем, что за указанное время устанавливается иерархическая связь на расстоянии u_M , задаваемом условием $\rho(u_M) = \tau_0/\tau_M$. Это приводит к когерентному преодолению фрактального рельефа высотой $\Phi \leq \Phi_M$, ограниченной заданным значением $\Phi_M \equiv \Phi(u_M)$. Учет вида (38), (39) зависимостей $\Phi(u)$, $\rho(u)$ дает выражения для максимального времени перестройки структуры τ_M , указанные в табл. 2.

Прежде всего обращает на себя внимание возрастание величины τ_M при переходе к менее выраженным зависимостям $\Phi(u)$. Поскольку экспоненциальное нарастание $\Phi_e(u)$ отвечает росту ТП пропорционально объему, а переход к более плавным зависимостям $\Phi_p(u)$ и $\Phi(u)$ связан с учетом неоднородности и дальнего действия, то указанная особенность означает стабилизацию ОДС в неоднородных сис-

ТАБЛИЦА 2. Максимальное время существования иерархической структуры.

τ_M	$\Phi_l(u)$	$\Phi_p(u)$	$\Phi_e(u)$
$p_w(u)$	$\tau_0 \exp\left[\frac{u_0}{\varepsilon} \exp\left(\frac{\Phi_M}{Q}\right)\right]$	$\tau_0 \exp\left[\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\Phi_M}{Q}\right)^{\frac{1}{a}}\right]$	$\tau_0 (\Phi_M/Q)^{u_0/\varepsilon}$
$p_s(u)$	$\tau_0 u_0^D \exp(D\Phi_M/Q)$	$\tau_0 (\Phi_M/Q)^{D/a}$	$\tau_0 u_0^D \left[\ln\left(\frac{\Phi_M}{Q}\right)\right]^D$

темах с дальнедействующими полями. С другой стороны, как показывает сравнение различных строк табл. 2, ослабление иерархической соподчиненности приводит к усилению зависимости времени τ_M от внешних условий, определяющих параметры Q , u_0 , a фрактального рельефа. Принимая их зависимость от температуры в простейшем виде $Q \propto T - T_0$; T_0 , u_0 , $a = \text{const}$, нетрудно видеть, что в сильно иерархических системах зависимость $\tau_M(T)$ принимает вид аппроксимации Фогеля–Фулчера при логарифмическом распределении рельефа $\Phi_l(u)$, а в слабо иерархических — при степенном $\Phi_p(u)$. В общем случае возможны также степенная и логарифмическая зависимости $\tau_M(T)$.

С физической точки зрения фрактальный характер ТП в пространстве состояний обусловлен наличием объемных и тепловых эффектов превращения структуры, с одной стороны, и малостью энергии неоднородности — с другой. Действительно, в указанных условиях реализация структурного превращения в минимальном закритическом объеме приводит к локальному возрастанию плотности ТП, отвечающему минимальному барьеру. Малость энергии неоднородности обуславливает поэтапный рост кластеров ОДС, которым выгоднее расти не за счет смещения границы, как это бывает при фазовых превращениях первого рода, а за счет корреляции кластеров. Этот процесс приводит к росту объемных и тепловых эффектов и, следовательно, к заполнению более глубоких минимумов ТП.

Как указывалось выше, медленно спадающее степенное распределение $p_s(u)$ расстояний в ультраметрическом пространстве реализуется в системах с сильно выраженной иерархичностью, а экспоненциальное $p_w(u)$ — в слабо иерархических системах. При заданном уровне вероятности $p_0 \leq 1$ это выражается в превышении характерного расстояния $u \sim p_0^{-1/D}$ при степенном распределении в сравнении с расстоянием $u_w \sim \varepsilon |\ln p_0|$ при экспоненциальном. Согласно табл. 1, системы с сильно выраженной иерархией обнаруживают более замедленную кинетику, чем со слабой. Для них, в частности, возможно практически полное замораживание процесса при всех тем-

пературах (в случае экспоненциально нарастающей высоты фрактального рельефа).

Применительно к перестройке кристаллической структуры это означает, что стабильные ОДС реализуются только в сильно иерархических системах с экспоненциальным нарастанием высоты рельефа. Легко видеть, что такие условия могут быть обеспечены наличием дальнедействующих сил. Действительно, если величине K^u , где K — ветвимость дерева Кейли, сопоставить размер кластера L/ξ , отнесенный к длине когерентности ξ , то для его образования характерный радиус взаимодействия должен превосходить величину $L = \xi K^u \sim \xi K^{p_0^{-1/D}} \gg \xi$. Что касается условия экспоненциального нарастания высоты рельефа, то оно заведомо реализуется при больших размерах кластеров, когда достигается термодинамический предел: $\Phi(u) \propto L \propto \exp(u \ln K)$.

Если указанные условия не выполняются, то с течением времени наблюдается перестройка одного типа ОДС в другой. Для выяснения ее характера рассмотрим распределение высот фрактального рельефа, отвечающих набору ОДС, разрешимых в данном эксперименте. Пусть оно задается последовательностью $\Phi_1 < \Phi_2 < \dots < \Phi_n$. Тогда за микроскопическое время порядка τ_0 атермически образуется ОДС, характеризующая наибольшим значением Φ_i , удовлетворяющим условию $\Phi_i \leq T$. Она будет существовать до момента времени

$$t_{i+1} = \tau_0 \exp(\Phi_{i+1}/T),$$

пока термофлуктуационно не образуется ОДС, следующая в иерархическом ряду. В результате длительность $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$ существования данной ОДС определяется равенством

$$\frac{\Delta t_i}{t_i} = \exp\left(\frac{\Phi_{i+1} - \Phi_i}{T}\right) - 1. \quad (41)$$

Характерно, что значение $\Delta t_i/t_i$ зависит от соотношения ближайших в иерархическом ряду барьеров ТП и температуры.

5. ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ОКСИДОВ

5.1. Структурная релаксация

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) обладают слоистой структурой, представляющей, как правило, орторомбическую решетку типа показанной на рис. 6 для стехиометрической системы $YBa_2Cu_3O_7$, где сверхпроводимость обеспечивается заштрихованными слоями SrO_2 [46]. Переход $T \rightarrow 0$ из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую сводит-

ся к упорядочению кислородных вакансий в основании ячейки за счет перемещений кислорода из позиций $O(2)$ в $O(1)$. В результате вдоль направления $[100]$ образуется последовательность рядов CuO , ориентированных вдоль $[010]$. Как показывает кластерно-вариационный расчет [47], в нестехиометрической системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ понижение температуры вблизи области сверхпроводимости приводит не к переходу $T \rightarrow O$, а к превращению $O_I \rightarrow O_{II}$, связанному с удвоением периода чередования рядов кислородных вакансий в направлении $[100]$. Однако, из экспериментальных данных [48, 49] и их анализа [50] следует, что такой переход осуществляется не напрямую, а через последовательность гомологических структур $\{H\}_n$, отвечающих фиксированным значениям $\delta = n/(2n+1)$, $n = 1, 2, \dots$ степени нестехиометричности. H -структуры сменяют друг друга при понижении содержания кислорода в локальных макрообъемах реализации перехода $O_I \rightarrow O_{II}$.

Гомологические структуры представляют пример одномерных длиннопериодных структур, описанных в разделе 4. Их основной особенностью является фрактальный характер зависимости $\Phi(k)$ термодинамического потенциала (ТП) от волнового числа [51]. Действительно, H -структуры, описанные в [50], отвечают наиболее глубоким минимумам в распределении ТП по концентрационным волнам вакансий; с длиннопериодными структурами, отвечающими другим рациональным числам $\delta \neq n/(2n+1)$, связано меньшее понижение ТП — тем в большей степени, чем хуже рациональное число δ . Это означает, что ТП имеет в обратном пространстве фрактальную структуру — на глубокие минимумы H -структур накладываются более мелкие минимумы структур с более высокой длиной периода, на те — еще мельче и т. д. (см. рис. 5а).

В прямом пространстве это означает, что переход $O_I \rightarrow O_{II}$ через стадию H -структур протекает не гомогенно, а посредством иерархической кластеризации: сначала образуются найденные в [48, 49] микрокластеры, отвечающие наименьшим локальным изменениям ТП, их объединение в мезокластер приводит к заполнению минимума ТП следующего иерархического уровня и т. д. Такое поведение представляется движением по иерархическому дереву Кейли, показанному на рис. 5б. С физической точки зрения это означает, что перераспределение нестехиометрических вакансий сводится к эволюции иерархически соподчиненного ансамбля концентрационных волн, описание которого требует использования обратного и ультраметрического пространств (см. раздел 4).

В результате течение структурной релаксации ВТСП оксидов представляется табл. 1, а время развала иерархической структуры кластеров, означающее образование фазы O_{II} , дается табл. 2. При физической интерпретации указанных данных следует иметь в виду, что переход от медленно нарастающей логарифмической зависимо-

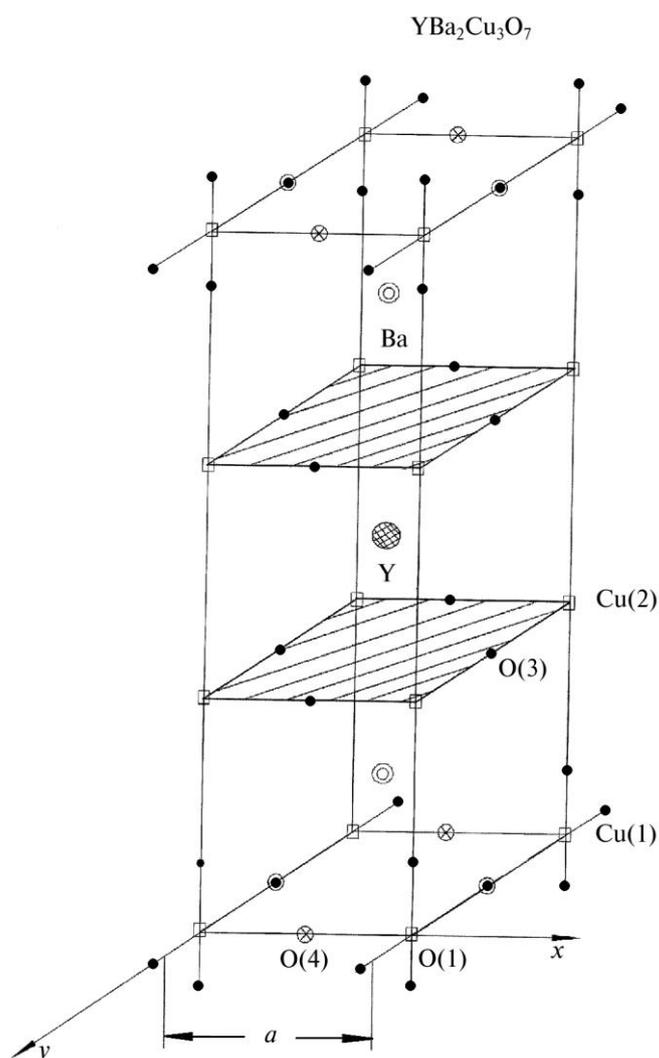


Рисунок 6. Элементарная ячейка стехиометрического ВТСП-соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

сти $\Phi_l(u)$ к быстро изменяющейся степенной $\Phi_p(u)$ и экспоненциальной $\Phi_e(u)$ (см. (38)) соответствует росту размеров образующихся кластеров. Применительно к H -структурам это означает рост периода n , обусловленный увеличением степени нестехиометричности δ .

Согласно табл. 1, критическое замедление структурной релаксации происходит благодаря увеличению степени нестехиометричности δ , а также за счет усиления иерархической связи при переходе от первой строки таблицы ко второй. При этом быстро спадающая де-

баевская зависимость трансформируется в закон Колерауша, степенное спадание, логарифмическое и даже двойное логарифмическое замедление. Характерно, что рост нестехиометричности δ приводит к стабилизации структуры O_I , и при температурах ниже точки замерзания (40 К) она становится практически неизменной. Так, при характерных значениях $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с, $Q \sim 0,1-1$ эВ стабилизация в течении нескольких лет обеспечивается ниже точки $T_f \sim 2 \cdot (10-10^2)$ К.

Что касается времени развала иерархической структуры, то табл. 2 указывает на возрастание величины τ_M при уменьшении степени нестехиометричности δ . Таким образом, упорядочение $O_I \rightarrow O_{II}$ наиболее быстро протекает с удалением от стехиометрии $\delta = 0$.

Таким образом, рост нестехиометричности в системе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ приводит к критическому замедлению структурного превращения $O_I \rightarrow O_{II}$, трансформируя дебаевский закон в растянутую экспоненту Колерауша, степенную, логарифмическую и двойную логарифмическую зависимости. При этом ослабляется влияние внешних условий на время развала иерархической структуры τ_M , величина которого определяет устойчивость исходной структуры O_I . Можно ожидать, что указанные особенности проявляются и в других нестехиометрических оксидах. Действительно, поскольку увеличение размера элементарной ячейки способствует росту кластеров и усилению фрактальной зависимости $\Phi(u)$, то следует ожидать, что оно приведет к замедлению структурной релаксации. Так, сравнение характерных энергий пиннинга для систем $Y 1:2:3$ и $Tl 2:2:2:3$ дает значения 0,18 эВ и 0,33 эВ соответственно [52]. Следует, однако, иметь в виду, что эти энергии получены в рамках логарифмической аппроксимации и, строго говоря, их соотношение выражает лишь факт замедления магнитной релаксации во второй системе. Если предположить, что центрами пиннинга являются рассмотренные выше структурные кластеры, то этот вывод подтверждает проведенный анализ.

5.2 Магнитная релаксация

Кроме описанных особенностей структурной релаксации, ВТСП оксиды обладают своеобразными магнитными свойствами [53], которые напоминают поведение спинового стекла [21]. Обычно объяснение особенностей магнитной релаксации достигается на основе андерсоновской модели пиннинга вихрей на дефектах кристаллической структуры (границы двойников, зерен и т. д.), либо в рамках модели сверхпроводящего стекла. Ниже излагается картина, предполагающая, что магнитная релаксация определяется течением структурной. При этом роль центров пиннинга играют кластеры структурных элементов, а не дефекты структуры. В пользу такой версии говорит тот экспериментальный факт [52], что магнитная релаксация наблюдается не только в монокристаллах $Y 1:2:3$, но и в $Tl 2:2:2:3$, где двой-

ники отсутствуют, но центры пиннинга гораздо сильнее, чем в первом случае.

Для решения поставленной задачи следует найти связь между структурным коррелятором (25) и магнитной восприимчивостью, представляющей корреляцию намагниченности. Будем исходить из предположения, что стекольное поведение ВТСП обусловлено не электронной подсистемой или гранулированной структурой, а описанными в подразделе 5.1 особенностями структурной релаксации. Их суть состоит в том, что по истечении времени, необходимого для установления иерархической связи, структурный фактор S приобретает медленно спадающий характер, представленный табл. 1. Соответственно, полная восприимчивость $\chi_{AC} = dM/dH_a$, отвечающая намагниченности M в поле H_a , представляется суммой обратимой составляющей $\chi_{DC} = M/H_a$ и необратимого отклика Δ . В отличие от эргодических систем, где коррелятор и восприимчивость связаны флуктуационно-диссипационной теоремой, сингулярные составляющие S и Δ , обусловленные неэргодичностью, соотносятся более сложным образом. Как показывает пример спинового стекла [21], эта связь может быть установлена лишь для производных от S и Δ по сингулярному времени z , которое при разных степенях иерархической соподчиненности сводится к величинам $\exp(t/\tau_0)^\beta$, $(t/\tau_0)^\gamma$, $\ln(t/\tau_0)$, $\ln\ln(t/\tau_0)$ (см. табл. 1). В духе подхода [54], использованного для необратимого отклика $\tilde{\chi}$ спинового стекла, можно записать $T d\tilde{\chi}/dz = -w(z)dS/dz$, где $w(z)$ — функция, монотонно спадающая в конечном интервале значений (ее выбор определяется условиями эксперимента). Связь между необратимой магнитной восприимчивостью Δ и структурной составляющей $\tilde{\chi}$ устанавливается соотношением $\Delta \propto j_c^2 (T/Q)^{2\tilde{\chi}}$, вытекающим из стандартной модели крипа магнитного потока (j_c — критическая величина тока) [53]. В результате для необратимой магнитной восприимчивости и соответствующей составляющей структурного коррелятора получаем связь

$$\Delta \propto \frac{T}{Q^2} j_c^2 \int_0^{y(z)} w(y) \frac{dS}{dy} dy, \quad (42)$$

где вид монотонно возрастающей зависимости $y(z)$ фиксируется выбором функции $w(y)$ [54]. Полная намагниченность определяется равенством

$$M = \chi_{DC} H_a - R\sigma(z);$$

$$R \propto T \int_0^{H_a} \left(\frac{j_c}{Q} \right)^2 dH, \quad \sigma(z) \equiv - \int_0^{y(z)} w(y) \frac{dS}{dy} dy. \quad (43)$$

Выражения (42), (43) получены на основе представлений, исполь-

зующих как концепцию стекла — при описании эволюции иерархически соподчиненной кластерной структуры ВТСП, так и модель крипа. Последняя обуславливает вид (43) вклада R в намагниченность. С учетом температурно-полевой зависимости критического тока [55]

$$j_c \sim \exp\left[-\frac{T}{T_0(H_a)} - \frac{H_a}{H_0(T)}\right]$$

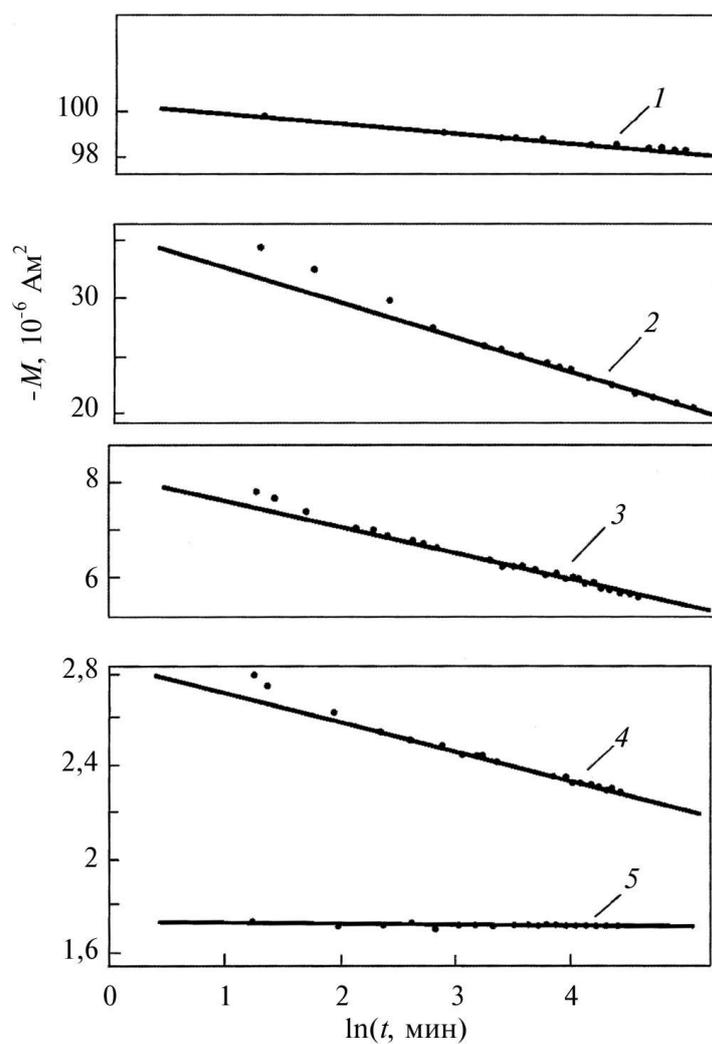


Рисунок 7. Временная зависимость магнитного момента монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ в поле 52 мТл, параллельном оси z (кривые 1–5 отвечают температурам 4,2, 20, 30, 40 и 50 К [55]).

легко видеть, что следующая из (43) зависимость $R(T, H_a)$ согласуется с имеющимися экспериментальными данными [52–57]. В частности, положение максимума зависимости $R(T)$, обусловленного множителем T и спаданием критического тока $j_c(T)$, определяется величиной $T_0(H_a)$, которая согласно [55] спадает с ростом поля. При этом высота максимума, как и следовало, возрастает.

Релаксация намагниченности определяется множителем $\sigma(z)$. Для эргодической системы $w(y) = 1$, $y(z) = z$, и согласно (43) $\sigma(z)$ сводится к $S(z)$. В этом случае магнитная релаксация протекает по закономерностям структурной, которые рассмотрены в предыдущем разделе. Отсутствие самоусредняемости неэргодической системы [58] является причиной более сложной связи (43) между структурным коррелятором S и магнитным σ . Вид этой связи определяется зависимостями $w(y)$, $y(z)$, форма которых имеет случайный характер [54]. Отсюда следует важный вывод о неполной воспроизводимости структурных и магнитных свойств ВТСП — даже при полной воспроизводимости внешних условий.

В этой связи представляется актуальным вопрос о выборе выражения для скорости магнитной релаксации. Обычно она задается наклоном временной зависимости намагниченности $M(t)$, взятой в полулогарифмических координатах. Однако, эта зависимость сводится к линейной только при значениях $\ln(t, \text{мин})$, превышающих несколько единиц [55]. Отсюда можно заключить, что прямо пропорциональная зависимость между $|M|$ и $\ln t$ является, строго говоря, аппроксимацией, отражающей критическое замедление процесса магнитной релаксации. Так, из рис. 7 видно, что более подходящей будет обратная логарифмическая зависимость, которая и фигурирует в табл. 1. Анализ [52] показывает, что, кроме того, магнитная релаксация может протекать как по закону Колерауша, так и степенным образом.

Структура первого равенства (43) показывает, что в общем случае не зависящая от времени скорость магнитной релаксации определяется производной $-dM/d\sigma$, сводящейся к множителю $R(T, H_a)$. Только такой выбор дает величину, не меняющуюся в процессе релаксации (с математической точки зрения это обеспечивается разделением множителей R , σ в выражении (43) для остаточной намагниченности). Физическая причина такого разделения состоит в том, что скорость релаксации R задается интенсивностью элементарных процессов крипа, а сингулярное время магнитной релаксации σ — эволюцией структуры. Отметим в этой связи, что интенсивность течения времени $\sigma(z)$ зависит как от температуры (см. табл. 1), так и от поля (через характерную высоту рельефа Q [56]).

Развитая картина предполагает модификацию трактовки линии необратимости, существование которой следует как из криповой, так и спиновой моделей [53].

На наш взгляд, существует не одна, а две не совпадающие линии необратимости — структурная и магнитная. Существование первой обусловлено наличием иерархической соподчиненности кластеров структуры типа наблюдающейся в спиновых стеклах. На фазовой диаграмме *концентрация кислорода–температура* положение этой линии определяется подобно точке потери устойчивости де Альмейды–Таулесса [21] (при этом, однако, совершенно не затрагивается магнитная структура). Можно полагать, что проявлением структурной необратимости обусловлена аномалия теплоемкости в области температур ~ 240 К [59]. Что касается линии магнитной необратимости, то ее положение определяется согласно криповой модели [53], где характерная высота барьера не сводится к соответствующей величине Q для структурной релаксации.

Таким образом, уже в нормальной области возможно критическое замедление структурной релаксации, приводящее к эволюции потенциального рельефа, действующего на вихри в сверхпроводящей фазе. Включение магнитной необратимости, происходящее в сверхпроводящей области, должно приводить к дополнительному вкладу в необратимую восприимчивость (42). Этот вклад обеспечивает излом скорости релаксации R , наблюдаемый в [57].

6. КИНЕТИКА НАВОДОРОЖИВАНИЯ И ДЕГАЗАЦИИ ПАЛЛАДИЯ

Один из примеров системы, поведение которой не может быть описано законами равновесной термодинамики, представляет палладий, электрохимически насыщенный водородом. Здесь отклонение от равновесия обеспечивается давлением

$$P(\text{атм}) \cong 1,7 \cdot 10^7 \cdot j(\text{мА/см}^2), \quad (44)$$

возникающим вследствие пропускания тока j [60]. На фазовой диаграмме Pd–H в осях P – T существует куполообразная двухфазная область с вершиной в точке $T_c = 298^\circ\text{C}$, $P_c = 19,87$ атм [61]. Здесь сосуществуют α - и β -фазы, которые имеют одинаковую ГЦК-решетку. Однако α -фаза, отвечающая твердому раствору H в Pd концентрацией не более 2–3%, обладает параметром решетки $a = 3,893$ Е, тогда как для β -фазы, представляющей гидрид палладия Pd₃H₅, $a = 4,027$ Е [60].

Характерная особенность α – β -превращения состоит в наличии большой дилатации $\delta = 3,4 \cdot 10^{-2}$. При прямом превращении $\alpha \rightarrow \beta$, в процессе которого давление водорода удаляет систему от равновесия, расширение решетки δ приводит к упругим полям, наличие которых существенно влияет на процесс зарождения и роста β -фазы.

Особенности этого процесса рассмотрены в подразделе 6.1 [62]. Сжатие решетки при обратном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении, которое наблюдается в ходе дегазации, приводящей систему к равновесию, сопровождается образованием в α -фазе комплекса дефектов — дислокаций и их петель, вакансий, микропустот и т. д. [63–65]. При многократном циклировании процесса *наводороживание–дегазация* плотность этих дефектов приобретает настолько высокие значения, что они образуют иерархические структуры типа исследованных в разделах 4, 5. Возникающие при этом особенности процесса дегазации представлены в подразделе 6.2.

6.1 Образование и рост β -фазы

Образцы палладия, представляющие ленты толщиной 0,1 мм, насыщались водородом при комнатной температуре и плотности тока $j = 2,5$ мА/см². Измерения интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов проводились в режиме автоматической записи на рентгеновском дифрактометре с монохроматическим CuK_α -излучением. Обеспечивались условия съемки, при которых дифракционный максимум (hkl) формируется лишь теми областями когерентного рассеяния (ОКР), в которых отражающие плоскости параллельны поверхности образца. Содержание β -фазы в областях разной кристаллографической ориентировки рассчитывалось из сравнения интенсивностей дифракционных максимумов α - и β -фаз. При этом учитывалось ослабление за счет эффектов экстинкции и наличия дефектов [66]. Исследование субструктуры основано на анализе ширины дифракционных максимумов [8].

В зависимости от времени насыщения t объемная доля p выделений β -фазы, измеренная сразу после наводороживания, возрастает согласно рис. 8 (сплошные линии). На начальном этапе линии β -фазы не обнаруживаются вследствие инкубационного периода. Скорость роста объемного содержания β -фазы максимальна для ОКР (100) и уменьшается при переходе к (311) и (110). Указанные зависимости хорошо ложатся на прямые линии в полулогарифмических координатах $\ln(1-p)-t$ (штриховые линии на рис. 8). Тангенс угла наклона γ характеризует скорость $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в ОКР данной ориентировки, а отсекаемый отрезок — длительность t_0 соответствующего инкубационного периода. Значения γ и t_0 , рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что для ОКР каждой ориентировки объемное содержание β -фазы изменяется в соответствии с дебаевской зависимостью

$$p(t) = p_0 \{1 - \exp[-\gamma(t - t_0)]\}, \quad (45)$$

ТАБЛИЦА 3. Параметры эмпирической зависимости (45).

Ориентировка	$t_0, 10^2 \text{ с}$	$\gamma, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
(100)	$6 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,3$
(311)	$9 \pm 0,9$	$3,8 \pm 0,2$
(110)	$10 \pm 2,5$	$0,43 \pm 0,06$

где p_0 — конечное содержание β -фазы, γ — логарифмическая скорость роста, t_0 — инкубационный период. Характерно, что величины t_0 для ОКР разных ориентировок соотносятся как 1:1,5:1,7, а значения γ^{-1} — как 1:2,3:20.

Для интерпретации эмпирической зависимости (45) воспользуемся кинетической теорией фазовых превращений первого рода, основанной на флуктуационной картине зарождения фазы и последующем росте ее выделений [10]. При постоянном числе зародышей n , возникающих за единицу времени в единичном объеме, содержание β -фазы представляется зависимостью Авраами [67]

$$p = p_0 \{1 - \exp[-nV_\beta(t - t_0)]\}, \quad (46)$$

где V_β — объем выделения β -фазы. Анализ [68] показал, что при

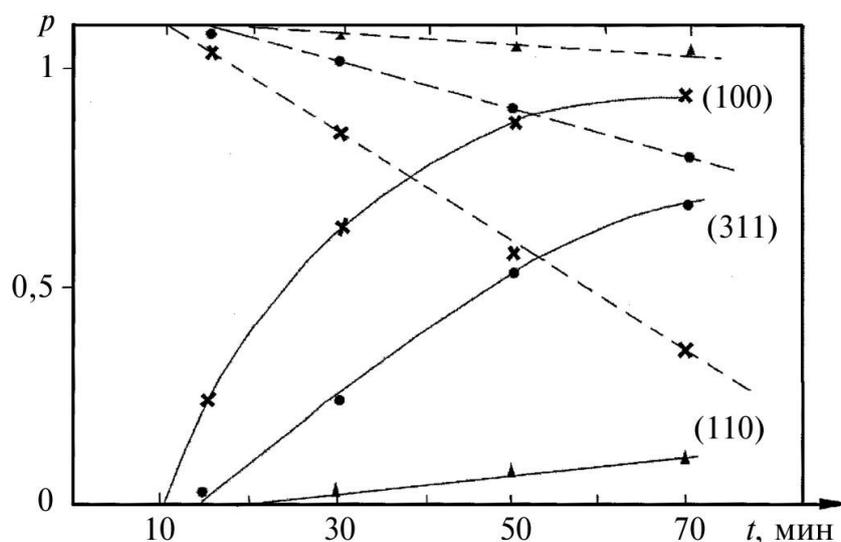


Рисунок 8. Зависимость от времени наводороживания t объемного содержания β -фазы p в ОКР разных ориентировок (сплошные линии). Штриховые отвечают полулогарифмической зависимости $\ln(1 - p)$ от t .

электрохимическом насыщении зародыши β -фазы имеют форму пластин толщиной d и сечением S , которые ориентированы перпендикулярно потоку атомов водорода. Объем $V_\beta = Sd$ определяется временной зависимостью $d(t)$ толщины пластины вдоль нормали к поверхности образца. Субструктурные исследования показали, что в процессе насыщения величина d остается неизменной, сохраняя значение, равное размеру ОКР исходной α -фазы. Это связано с тем, что зародыши β -фазы растут в ограниченном объеме ОКР α -фазы, достигая их размера за время $\Delta t \sim d^2/D \approx 4 \cdot 10^{-4}$ с, которое намного меньше характерного времени насыщения $t \geq 10^2$ с (здесь толщина пластины $d = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см, коэффициент диффузии $D \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см²/с) [69].

Таким образом, параметры зависимости (46) не меняются за время $t \gg \Delta t$, и она сводится к (45), где $\gamma = nV_\beta$. Поскольку объем $V_\beta = Sd$ определяется субструктурой исходной α -фазы, то внешние условия сказываются на его величине только через параметры этой структуры (размер ОКР α -фазы и величину микродеформации). Откладывая исследование соответствующей зависимости на конец подраздела 6.2, проанализируем влияние условий эксперимента на параметры t_0 , n .

Согласно флуктуационной теории, инкубационный период образования зародыша критического размера R_c определяется равенством [12]

$$t_0 \cong \frac{R_c}{v} \exp\left[\frac{\Delta F(R_c)}{T}\right], \quad (47)$$

где T — температура, $\Delta F(R_c)$ — изменение свободной энергии в результате образования критического зародыша, v — скорость движения границы. В рамках макроскопического приближения поверхностная энергия определяется коэффициентом натяжения σ , а объемная — выигршем плотности энергии в результате превращения:

$$g = q\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - (E_e + E_d). \quad (48)$$

Здесь T_0 , q — температура и удельная теплота превращения; E_e , E_d — упругая энергия и энергия дефектной структуры, приходящиеся на единицу объема. Подстановка в (47) выражения для критического радиуса $R_c = \sigma/g$ [10] приводит к окончательному выражению для инкубационного периода:

$$t_0 \cong \frac{\sigma}{gv} \exp\left(c \frac{\sigma^3}{g^2 T}\right), \quad (49)$$

где $c \sim 1-10$ — параметр формы зародыша.

Согласно (48) выигрыш свободной энергии $g > 0$ в результате превращения обеспечивается только при переохлаждениях

$$T_0 - T > \frac{E_e + E_d}{q} T_0. \quad (50)$$

При заданных величинах E_e , E_d , q это достигается либо уменьшением температуры эксперимента T , либо увеличением температуры превращения T_0 (последнее обеспечивается повышением давления (44) за счет увеличения плотности тока j). В этом случае условие (50) принимает вид

$$\Delta T(j) > \frac{E_e + E_d}{q} T_c, \quad (51)$$

где $\Delta T(j)$ — эффективное переохлаждение, обеспечиваемое плотностью тока j .

Согласно фазовой диаграмме Pd–H [61], критическая температура превращения, отвечающая вершине купола двухфазной области, составляет $T_c = 298^\circ\text{C}$, а соответствующее ей давление $P_c = 19,87$ атм. Поскольку насыщение ведется при комнатной температуре, то предельное переохлаждение $T_c - T \approx 280$ К может быть достигнуто уже при критической плотности тока $j_c = 1,17$ мА/см². В нашем эксперименте $j = 2,5$ мА/см², в связи с чем $P > P_c$, и система попадает в однофазную область. При значительном превышении тока j над критическим значением j_c переохлаждение (51), а вместе с ним и изменение свободной энергии (48), настолько возрастают, что инкубационный период (49) принимает исчезающе малые значения. Так, при плотности тока $j = 25$ мА/см² инкубационный период практически отсутствует.

Исследуем влияние упругой энергии. В континуальном приближении ее величина $E = E_e \Omega$, приходящаяся на один атом объемом Ω , имеет вид [10]

$$E = \frac{1}{2} A(\mathbf{n}) \delta^2, \quad (52)$$

где $A(\mathbf{n})$ — эффективный модуль упругости, умноженный на атомный объем, $\delta = 0,034$ — деформация решетки при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении. Использование выражения (52) при известных упругих постоянных [70] и параметрах решетки α - и β -фаз [60] дает для разных ориентировок следующие значения: $E(100) = 183$ К, $E(311) = 236$ К, $E(110) = 313$ К и $E(111) = 346$ К. Таким образом, упругая энергия существенным образом зависит от кристаллографической ориентировки зародыша. Согласно (48), (49), именно эта зависимость обуславливает разную длительность инкубационного периода для зародышей разных ориентировок. При указанных значениях $E(hkl)$ для ОКР ориен-

тировок (100), (311), (110) и (111) получаем соотношения t_0 как 1:1,2:1,6:1,8. Это находится в удовлетворительном согласии с приведенными выше экспериментальными данными 1:1,5:1,7.

Следует иметь в виду, что инкубационный период (49) определяется не только выигрышем свободной энергии g , но и поверхностным натяжением σ . Поэтому зависимость t_0 от ориентации ОКР может быть связана и с зависимостью $\sigma(hkl)$. Так, для границы ГЦК-кристалл–жидкость коэффициент поверхностного натяжения возрастает в ряду (111), (100), (110) и (311) [71], тогда как значение t_0 изменяется в совершенно другой последовательности. Это различие может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, при переходе от границы кристалл–жидкость к межфазной последовательность ориентировок, приводящая к росту σ , может измениться. Кроме того, изменение значений σ для разных ориентировок может оказаться менее существенным, чем соответствующее изменение упругой энергии.

Важную роль в кинетике зарождения β -фазы играет дефектная структура. Наиболее явным образом это проявляется в следующем эксперименте. Лента, предварительно насыщенная водородом в течение 30 мин, затем дегазировалась на воздухе в течение 1600 ч. При вторичном насыщении в том же режиме β -фаза в образце отсутствовала. Процесс насыщения был повторен еще раз, и опять β -фаза не была обнаружена: тщательное исследование в области углов дифракции, соответствующих положению наиболее сильной линии (200) β -фазы, не обнаружило даже следов этой линии. Лишь повышение плотности тока до $3,75 \text{ mA/cm}^2$ позволило получить β -фазу содержанием 85% в ОКР ориентировки (100).

При трактовке описанного эксперимента следует иметь в виду, что исходное состояние перед первым насыщением характеризовалось микродеформацией $\epsilon = 1,5 \cdot 10^{-3}$, соответствующей плотности хаотически распределенных дислокаций $\rho = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (напомним, что $\epsilon \propto \rho^{1/2}$) [8]. Перед вторым насыщением микродеформация возросла до величины $\epsilon = 3 \cdot 10^{-3}$, отвечающей плотности дислокаций $\rho = 4,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Поскольку $E_d \propto \rho$, то это означает, что перед вторым насыщением энергия E_d возросла примерно в 4 раза по сравнению со случаем, предшествующим первому насыщению. Это привело к нарушению условия зарождения (51), выполнение которого потребовало повышения плотности тока, обеспечивающего рост $\Delta T(j)$. При этом изменение упругой энергии E_e составляет не более 1%.

Перейдем к анализу скорости образования зародышей n , величина которой определяет инкремент γ . Флуктуационная теория дает выражение [12]

$$n \propto \exp\left(-c \frac{\sigma^3}{g^2 T}\right) \exp\left(-\frac{U}{T}\right), \quad (53)$$

содержащее энергию U миграции межфазной границы по ее потенциальному рельефу (ср. с (49)). В отличие от энергии упругих искажений, представляющей собственный вклад упругого поля, пропорциональный квадрату деформации превращения δ , энергия взаимодействия границы с этим полем изменяется линейным образом (следует учесть также деформацию ϵ , обусловленную дефектной структурой):

$$U = U_0 + B(\delta + \epsilon). \quad (54)$$

Здесь энергия миграции в идеальном кристалле U_0 и параметр взаимодействия B границы с упругим полем определяется ориентировкой ОКР. Учитывая, что характерные деформации составляют $\delta \sim 10^{-2}$, $\epsilon \sim 10^{-3}$, из сравнения равенств (52) и (54) видим, что для энергии миграции (54) ориентационная зависимость является более сильной, чем для выигрыша термодинамического потенциала (48). Поэтому изменение ориентировки ОКР должно влиять на величину инкремента γ более существенно, чем на инкубационный период t_0 . Действительно, в последовательности ориентировок (100), (311), (110) для t_0 имеем отношения 1:1,5:1,7, тогда как для γ^{-1} они составляют 1:2,3:20. Согласно (49), (53), такие соотношения выполняются, если $U(311) - U(100) \approx 128$ К, $U(110) - U(100) \approx 758$ К. Столь существенная разница значений $U(hkl)$ является подтверждением линейной зависимости (54). С другой стороны, это означает, что ориентационная зависимость параметра $\gamma(hkl)$ не должна подавляться значительным повышением плотности тока. Действительно, она наблюдалась даже при $j = 60$ мА/см².

Что касается влияния на инкремент γ переохлаждения $\Delta T(j)$, упругой энергии E_e и энергии дефектов E_d , то сравнение выражений (53), (49) показывает, что оно будет таким же, как и для инкубационного периода t_0 .

Из сказанного видно, сколь важное влияние оказывает на процесс наводороживания дефектная структура, характеризуемая величиной микродеформации ϵ . Ее нарастание со временем насыщения показано на рис. 9. Поскольку дефекты образуются, как правило, в α -фазе, содержание которой $1 - p \ll 1$ при насыщении $t \geq 70$ мин, то зависимость $\epsilon(t)$ носит линейный характер только при $t < 40$ мин, а затем благодаря исчезновению α -фазы рост деформации должен замедляться.

Далее мы покажем, что многократное циклирование процесса наводороживания–дегазация приводит к развитию иерархической дефектной структуры, обуславливающей фрактальную зависимость $U(r)$ потенциального рельефа по объему кристалла. Это приводит к критическому замедлению процесса дегазации, обеспечиваемого обратным $\beta \rightarrow \alpha$ превращением [65]. Однако отсюда вовсе не следует, что

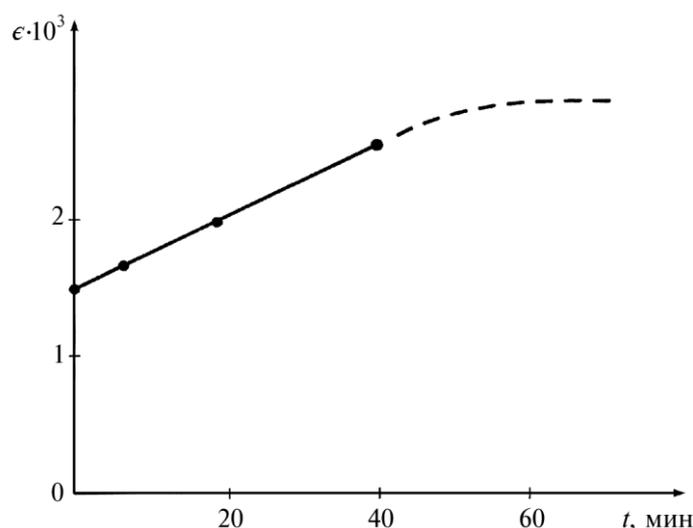


Рисунок 9. Зависимость величины микродеформации ϵ от времени наводороживания t .

после такого циклирования кинетика наводороживания, задаваемая прямым $\alpha \rightarrow \beta$ превращением, будет значительно отличаться от дебаевской. Действительно, если обратное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ требует последовательного термоактивируемого прохождения межфазной границы по всему потенциальному рельефу, то прямое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение обеспечивается пропусканием плотности тока j , которая, согласно (44), приводит к давлению P , уменьшающему параметр взаимодействия B в выражении (54):

$$B = B_0 - bP, \quad (55)$$

где b — положительная константа. При этом потенциальный рельеф $U(r)$ приобретает наклон, пропорциональный плотности тока, и при больших значениях j его фрактальная структура размывается. В результате течение $\alpha \rightarrow \beta$ превращения определяется не всей зависимостью $U(r)$, а максимальной высотой барьера $U_{\max} = U_{\max}(j)$, так что кинетика прямого превращения носит дебаевский характер с инкрементом $\gamma \propto \exp(-U_{\max}/T)$.

6.2 Кинетика обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения

Длительное время сведения о кинетике $\beta \rightarrow \alpha$ превращения ограничивались данными электронно-микроскопических исследований [63], согласно которым в тонких фольгах β -фаза может существовать от

нескольких до сотен часов. Установив, что время прохождения межфазной границы через β -фазу намного меньше времени ее существования, авторы [63] высказали предположение о прерывистом характере $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Последующие исследования на тонких лентах и массивных образцах показали [72, 73], что при выдержке образцов в комнатных условиях β -фаза может сохраняться в течение 10^4 ч, что на несколько порядков превышает время диффузионного выхода водорода из образца. На основании этого был сделан вывод, что время дегазации определяется условиями существования β -фазы, устойчивость которой обеспечивается образованием дефектной структуры. Кроме того, оказалось, что процесс дегазации имеет многостадийный характер [73].

Для исследования влияния дефектной структуры на кинетику $\beta \rightarrow \alpha$ превращения использовались три пластины палладия, поверхность которых сначала шлифовалась, а затем проводилась механическая полировка [65]. Один образец оставался в деформированном состоянии, два других отжигались при температуре 700°C в течение 2 ч. Насыщение водородом проводилось при комнатной температуре электрохимическим методом (электролит — 4%-ый водный раствор NaF) в течение 15 мин при плотности тока 40 mA/cm^2 . Один из отожженных образцов многократно наводороживался таким образом, что каждое насыщение сопровождалось последующей выдержкой при комнатных условиях в течение 70–120 ч. Два других образца (один — деформированный, другой — отожженный) наводороживались только один раз.

Измерялись интегральные интенсивности и ширины дифракционных максимумов на рентгеновском дифрактометре в монохроматическом CuK_α -излучении. Среднеквадратичная ошибка каждого измерения не превышала 5% — для интегральной интенсивности максимумов и 10% — для интегральной ширины. Среднеквадратичная ошибка в определении объемной доли β -фазы составила не более 7% и уменьшалась с ее ростом. Минимально обнаружимое содержание β -фазы — 2%. Точность в определении размера ОКР d и величины микродеформации ε не ниже 25%.

Результаты измерений показали, что однократное насыщение отожженного образца приводит к образованию β -фазы, занимающей 60% объема. Процесс дегазации начинается в первые минуты выдержки, и за 25 ч объемная доля β уменьшается до 2%. Данные о поведении параметров дефектной структуры в ходе выдержки приведены на рис. 10. В исходном состоянии размер ОКР $d = 2 \cdot 10^{-5}$ см, наводороживание привело к незначительному уменьшению d и появлению микродеформации α -фазы ε_α . Образующиеся при насыщении области β -фазы успевают дорасти до размеров ОКР α -фазы, в которых они образуются. Концентрация дефектов возрастает только в α -фазе, достигая максимального значения на участке, отвечающем

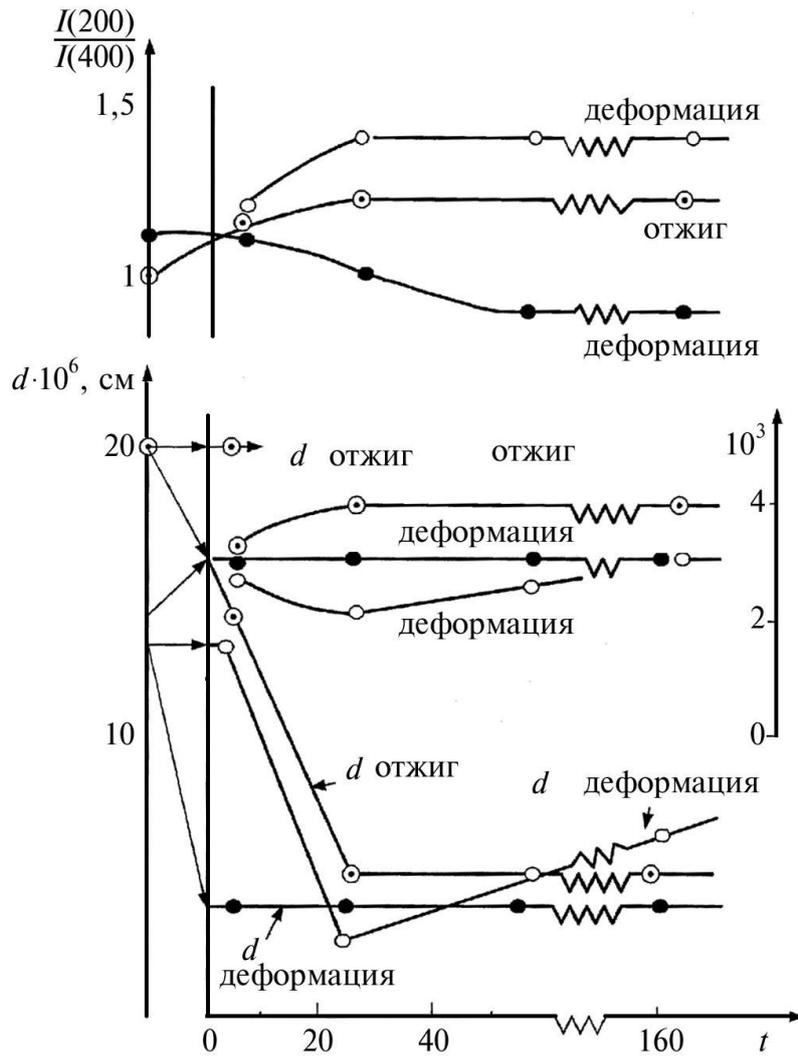


Рисунок 10. Изменение параметров дефектной структуры α - и β -фаз при выдержке деформированного и отожженного образцов на воздухе при комнатной температуре.

наибольшей скорости дегазации. Рост плотности дислокаций происходит как за счет увеличения их содержания в стенках (на это указывает рост отношения интенсивностей $I(200)/I(400)$), так и за счет хартической компоненты, приводящей к росту микродеформации $\epsilon \propto \sqrt{\rho}$. После 25 ч выдержки процесс дегазации замедляется, перестает изменяться и дефектная структура.

Поведение деформированного образца отличается от отожженно-

го благодаря наличию микродеформации ε и дефектов упаковки в исходном состоянии. Как видно из рис. 10, при насыщении в α -фазе исчезли дефекты упаковки, размер ОКР уменьшился до $(3-4) \cdot 10^{-6}$ см, а микродеформация возросла на 50%. При последующей выдержке значения ε_α , d_α не изменяются, а отношение интенсивностей $I(200)/I(400)$ уменьшается, указывая на спадание плотности дислокаций в стенках блоков α -фазы. Что касается β -фазы, то в первые 25 ч, отвечающие наиболее существенному понижению содержания водорода, происходит значительное измельчение ОКР, микродеформация спадает, а плотность дислокаций в стенках увеличивается. При дальнейшей выдержке ОКР β -фазы дорастают до размера исходной α -фазы, микродеформация также увеличивается, а содержание дислокаций в стенках остается неизменным. Таким образом, в деформированном образце выдержка приводит к релаксации дефектов дислокационного типа, но в β -фазе возникают вакансии, микропустоты и дислокационные петли малого радиуса. Содержание β -фазы сразу после насыщения составляет $p = 80\%$, процесс дегазации начинается после инкубационного периода продолжительностью 5 ч. В следующие 25 ч величина p уменьшается до 30%, а затем за 150 ч — всего на 5%.

Циклическое наводороживание представляется картиной, показанной на рис. 11. Рассмотрим сначала α -фазу. При первом насыщении исходный размер ОКР $d = 3 \cdot 10^{-5}$ см уменьшается до $d = 0,5 \cdot 10^{-5}$ см. Водород практически полностью выходит из образца за 25 ч. На 2-ом цикле скорость дегазации практически не уменьшается, и никаких изменений дефектной структуры не наблюдаются (равно как нет их и при наводороживании). В ходе 3-его и 4-ого циклов величины d , ε остаются неизменными, но отношение интенсивностей $I(200)/I(400)$ возрастает. Наблюдается рост концентрации дефектов, приводящий к замедлению прироста концентрации водорода при насыщениях в каждом последующем цикле (так, при 3-ем насыщении она выросла на 35%, а при 4-ом на 15%). Кроме того, происходит коагуляция точечных дефектов как при обратном $\beta \rightarrow \alpha$, так и прямом $\alpha \rightarrow \beta$ превращениях.

При исследовании β -фазы оказалось, что для двух первых циклов интенсивность линии (400) измерить невозможно. Ширина линии (200) остается неизменной для всех циклов, откуда можно предположить неизменность дефектной структуры β -фазы. Образующиеся ОКР достигают гораздо больших размеров, чем ОКР α -фазы, на основе которых они растут. Поведение отношения $I(200)/I(400)$ свидетельствует о том, что при наводороживании происходит уменьшение плотности дислокаций в стенках вплоть до полного их исчезновения.

Проведем интерпретацию полученных данных. Учитывая гетерогенный характер системы, образуемой смесью α - и β -фаз, можно полагать, что процесс дегазации определяется не диффузией водоро-

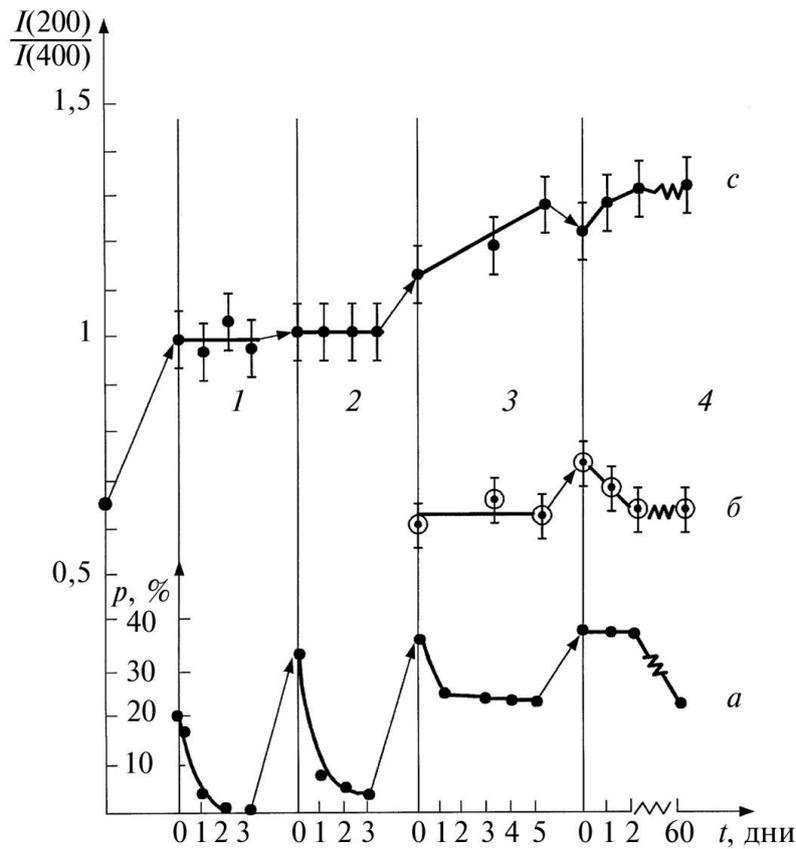


Рисунок 11. Изменение содержания β -фазы при циклировании процесса насыщение–дегазация (кривая *а*). Соответствующее изменение отношения интенсивностей $I(200)/I(400)$ в β - и α -фазах (кривые *б*, *в*). Цифры указывают номера циклов.

да, а движением межфазной границы в потенциальном рельефе, формируемом дефектами. В предыдущем подразделе было показано, что такой процесс определяет инкубационный период, который задается вероятностью флуктуационного преодоления барьера, разделяющего термодинамические состояния фаз. Исследуем теперь влияние дефектной структуры, возникающей при прямом $\alpha \rightarrow \beta$ и обратном $\beta \rightarrow \alpha$ превращениях, на эволюцию β -фазы. При однородном распределении дефектов плотностью $n \sim l^{-3}$ процесс дегазации описывается дебаевской зависимостью

$$p(t) = p_{\infty} - (p_0 - p_{\infty}) \exp(-t/\tau), \quad \tau \sim (l/v) \exp(U/T), \quad (56)$$

где p_0 , p_{∞} — начальное и конечное содержание водорода, v — ско-

рость движения межфазной границы, U — высота барьера, создаваемого дефектами. Переход от одиночных дефектов, характеризующихся малыми значениями U , к их комплексам, отвечающим более высоким барьерам, приводит к увеличению времени релаксации, означающему замедление процесса.

Следует, однако, иметь в виду, что деформация, обусловленная превращением, настолько отдаляет систему от равновесия, что дефекты решетки могут объединяться не только в простые комплексы, но и иерархические образования, отвечающие разным структурным уровням [25]. Так, вакансии, атомы внедрения и дислокационные петли образуют облака у дислокаций, которые, в свою очередь, выстраиваются в стенки, последние образуют блоки разной ориентировки и т. д. Таким образом, возникает иерархическая структура дефектов, потенциальный рельеф которой имеет фрактальный характер: на большие барьеры, отвечающие макроскопическим комплексам, накладываются более мелкие, мезоскопические, на них — еще мельче и т. д. В результате движение межфазной границы существенно замедляется, и дебаевская зависимость (56) трансформируется в согласии с табл. 1.

Феноменологическое рассмотрение, изложенное в разделе 4, показывает, что поведение системы определяется законом нарастания термодинамического потенциала (38), где роль Φ играет высота потенциального рельефа U , а также силой иерархической связи, определяемой соотношениями (39). Для слабо иерархических систем, обладающих логарифмически медленным нарастанием потенциального рельефа, реализуется растянутая экспонента Колерауша

$$\rho \sim \exp[-(t/\tau_0)^\beta], \quad (57)$$

определяемая показателем $\beta < 1$ (τ_0 — дебаевское время). Более медленное степенное спадание

$$\rho \sim (t/\tau_0)^{-\pi/Q} \quad (58)$$

наблюдается при степенном нарастании рельефа в слабо иерархических системах, либо при логарифмическом — в системах с сильной связью (Q — характерная высота рельефа). Если же высота барьера нарастает экспоненциально быстро (в слабо иерархических системах) или степенным образом (при сильной связи), то происходит логарифмическое замедление

$$\rho \sim \left(\frac{T}{Q} \ln \frac{t}{\tau_0} \right)^{-\alpha}, \quad (59)$$

где показатель $\alpha > 0$. Практически такое замедление означает остановку процесса дегазации, однако оно будет сказываться только до момента времени, пока существует иерархическая структура дефек-

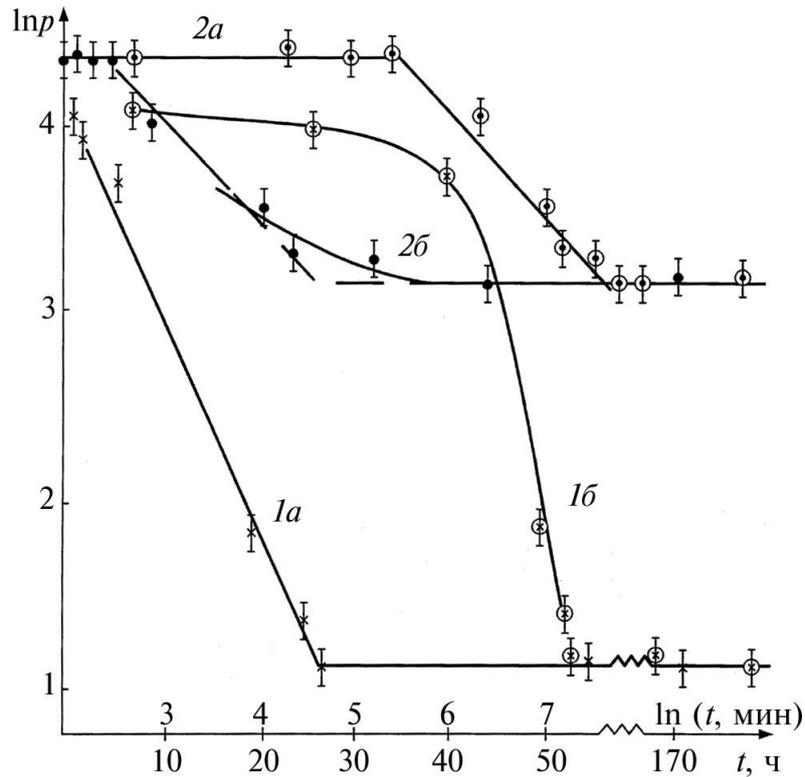


Рисунок 12. Интерполяция экспериментальных данных зависимостями (56), (58) в осях $\ln p-t$ (а), $\ln p-\ln t$ (б). 1 — отожженный образец, 2 — деформированный.

тов (см. табл. 2).

Для сравнения экспериментальных данных с теоретическими удобно использовать масштабы $\ln p-t$, $\ln|\ln p|-\ln t$, $\ln p-\ln t$ и $\ln p-\ln \ln t$, в которых зависимости (56)–(59) представляются прямыми линиями. Данные, приведенные на рис. 12, показывают, что для отожженного образца в первые 25 ч процесс дегазации описывается дебаевской зависимостью (56). Последующее усложнение дефектной структуры приводит к стабилизации β -фазы. Для деформированного образца выбор зависимости $p(t)$ не столь однозначен, поскольку и дебаевский, и степенной законы удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные данные. Однако, учитывая, что исходное содержание дефектов в деформированном образце выше, чем в отожженном, принимаем степенную зависимость (58). При этом в первые 5 ч, отвечающие установлению иерархической связи, содержание β -фазы остается постоянным, а выход на замедление после 45 ч выдержки предшествует переходу в логарифмический режим (59).

Рассмотрим результаты, полученные для отожженного образца при циклировании процесса насыщение–дегазация (рис. 13). Первый цикл представляется простейшей зависимостью (56). В течение 2-го цикла сделать выбор между дебаевской и степенной зависимостями не представляется возможным. Для 3-го цикла наиболее предпочтительной будет степенная зависимость (58), однако загиб прямой на 4-м цикле показывает, что при $t \sim 10^3$ ч процесс дегазации переходит в быструю стадию. Это означает развал иерархической структуры дефектов, переводящий систему в дебаевский режим $p \sim \exp(-t/t_M)$ со временем релаксации t_M , определенным табл. 2.

Приведенные данные показывают, что кинетика $\beta \rightarrow \alpha$ превращения определяется запасом упругой энергии, обусловленной превращением, и типом дефектной структуры, возникающей в ходе процесса. Насыщение приводит к существенному изменению этой структуры, которое задает как прямое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение, так и кинетику обратного $\beta \rightarrow \alpha$ процесса. Иными словами, в сильно неравновесном состоянии дефектная структура и $\beta \rightarrow \alpha$ превращение проявляют самосогласованное поведение, на котором существенным образом

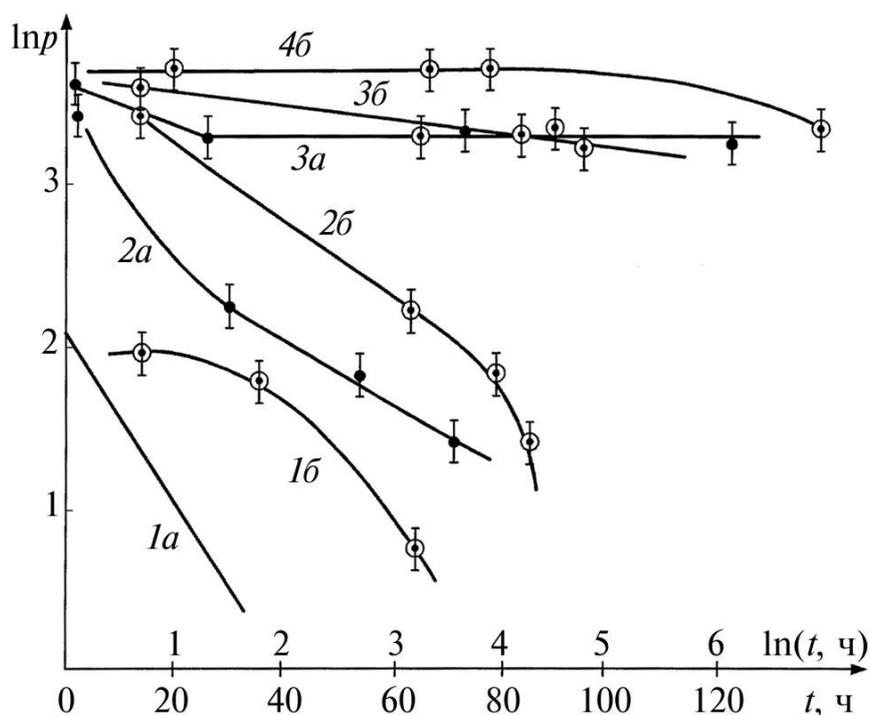


Рисунок 13. Интерполяция экспериментальных данных для образца, подвергнутого циклической обработке, зависимостями (56), (58) в осях $\ln p-t$ (а), $\ln p-\ln t$ (б). Цифры указывают номера циклов.

сказывается начальное состояние системы. В результате дефекты могут выстраиваться в иерархически соподчиненные структуры, наличие которых приводит к критическому замедлению процесса дегазации.

Однако нельзя исключить, что при циклировании процесса насыщения–дегазация указанное поведение является артефактом процедуры циклирования и не имеет отношения к критическому поведению дефектов. Для выяснения ситуации исследовалось влияние продолжительности наводороживания на закон дегазации $\rho(t)$ [75]. Во избежание неконтролируемого нарастания плотности дефектов величина тока снижалась от 40 mA/cm^2 до $2,5 \text{ mA/cm}^2$. Из данных, приведенных на рис. 14, видно, что дебаевская зависимость $\rho(t)$ реализуется при временах насыщения $t_s = 15 \text{ мин}$, а с ростом величины t_s до 70 мин она существенно усложняется. В частности оказалось, что в рамках кусочно-дебаевской аппроксимации время релаксации на каждом последующем участке уменьшается по сравнению с предыдущим.

Такое поведение объясняется зависимостью (56) времени релаксации от вкладов E_d , E_e дефектной структуры и упругой энергии в ха-

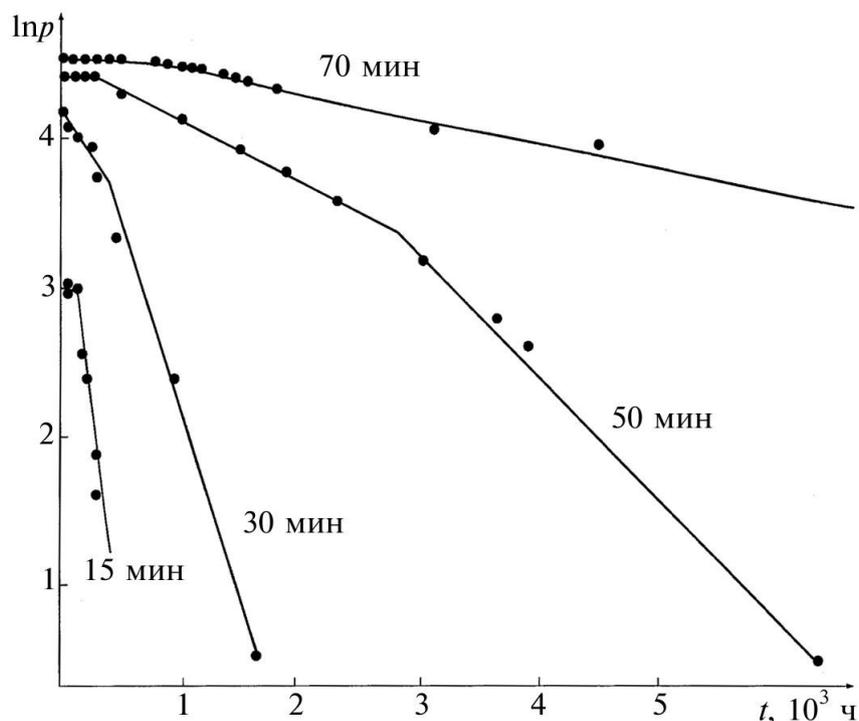


Рисунок 14. Зависимость объемной доли β -фазы от времени дегазации при различных временах насыщения (указаны цифрами у кривых).

ракетное значение U потенциального рельефа. Действительно, из рис. 15 видно, что микродеформация ε претерпевает значительные изменения только на первой стадии дегазации при достаточно длительном наводороживании ($t_s > 15$ мин). Следовательно, в интервале $5 \cdot 10^2 \text{ ч} < t < 10^4 \text{ ч}$ энергия дефектной структуры $E_d \propto \varepsilon^2$ изменяется незначительно и не может сказываться на времени релаксации τ . В результате основное влияние оказывает упругая энергия $E_e p$ гетерофазной смеси α - и β -фаз, пропорциональная объемной доле β -фазы. Поскольку величина $p(t)$ спадает в процессе дегазации, то время релаксации $\tau \propto \exp(E_e p / T)$ уменьшается в соответствии с данными, приведенными на рис. 14 для времен насыщения $t_s = 30$ мин и 50 мин.

С ростом продолжительности насыщения до $t_s = 70$ мин зависимость $p(t)$ становится настолько пологой, что не может быть представлена конечным набором дебаевских экспонент. Очевидно, это обусловлено столь значительным нарастанием плотности дефектов, что становятся существенными эффекты иерархического соподчинения, приводящие к бесконечному набору времен релаксации, на-

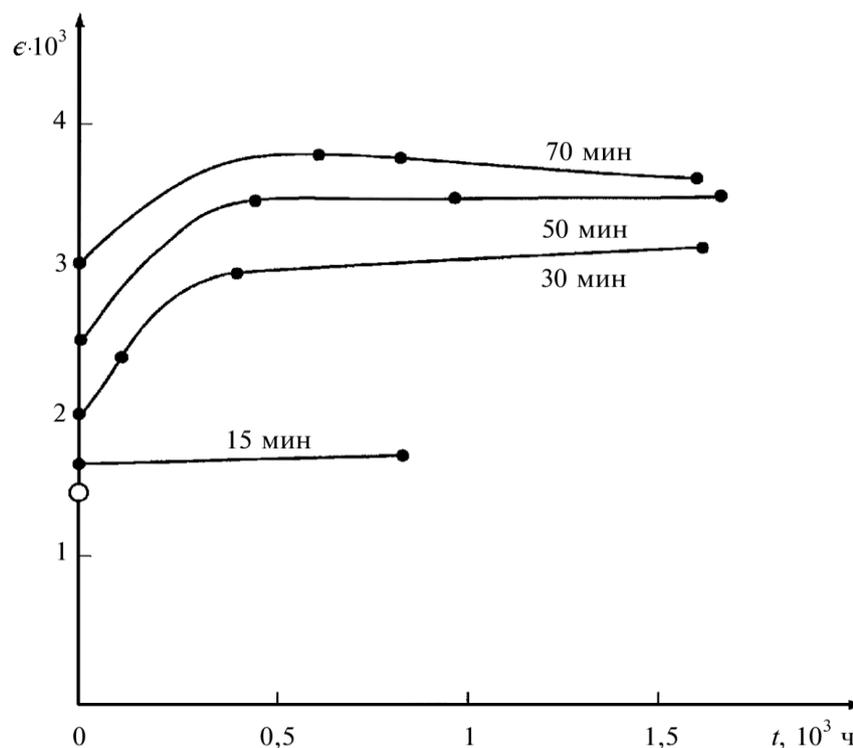


Рисунок 15. Зависимость микродеформации ε от времени дегазации при различных временах насыщения (указаны цифрами у кривых).

личие которого критически замедляет процесс дегазации [64]. Однако степенное и логарифмическое поведение (58), (59) реализуются при образовании больших иерархических комплексов. На начальной стадии следует ожидать, что эти комплексы не столь значительны, и замедление процесса дегазации будет минимально выраженным. В результате закон дегазации принимает вид растянутой экспоненты Колерауша (57), поведение которой определяется показателем $\beta < 1$. Обработка данных рис. 14 методом наименьших квадратов показывает, что величина β спадает с ростом времени наводороживания таким образом, что значение $\beta < 1$, означающее формирование иерархической структуры, достигается только для $t_s = 70$ мин. При столь длительном наводороживании $\beta \rightarrow \alpha$ превращение обеспечивает критическую плотность дефектов, требуемую для образования следующего структурного уровня.

Следует иметь в виду, что в системе Pd–H дефекты образуются в основном в α -фазе [64]. Поэтому изменение микродеформации ϵ в процессе насыщения и дегазации, показанное на рис. 15, во многом определяется кинетикой роста α -фазы. Из рис. 15 видно, что при кратковременном насыщении $t_s = 15$ мин объемная доля $1 - p$ этой фазы настолько велика, что рост ее содержания не сказывается на процессе дегазации, а дефектная структура остается неизменной. При увеличении длительности насыщения до $t_s \geq 30$ мин появляется начальный участок роста микродеформации $\epsilon(t)$, связанный с увеличением объема α -фазы. Для выдержки $t > 500$ ч дальнейшее изменение микродеформации зависит от времени t_s : при $t_s = 30$ мин величина ϵ незначительно нарастает, при $t_s = 50$ мин она постоянна, а при $t_s = 70$ мин слабо спадает. Можно полагать, что такое поведение определяется характером эволюции дефектной структуры α -фазы. Действительно, при $t_s = 30$ мин, когда плотность дефектов не достигла предельного значения, выдержка приводит к слабому росту их содержания и микродеформации ϵ . При $t_s = 50$ мин достигается плотность, близкая к критической, и величина $\epsilon(t)$ практически не изменяется в интервале дегазации $5 \cdot 10^2 \text{ ч} < t < 7 \cdot 10^3 \text{ ч}$. И наконец, при насыщении $t_s = 70$ мин достигается закритическая плотность дефектов. Кроме указанного выше значения $\beta < 1$ в законе дегазации (57), на это указывает слабое спадание микродеформации $\epsilon(t)$ в результате объединения хаотических дефектов в иерархические комплексы, что понижает их плотность, а следовательно, и величину ϵ [64].

7. ПРОЯВЛЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОСТИ В ПОВЕДЕНИИ МАРТЕНСИТНОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ

Мартенситные превращения (МП) существенно отличаются (нередко при той же кристаллографии фаз) от высокотемпературных полиморфных превращений [29, 76]. Последние, как известно, осуществ-

ляются поатомным термофлуктуационным переносом через межфазную границу. Данный механизм хорошо укладывается в рамки представлений о стохастическом процессе эргодической системы. Что касается МП, то его течение определяется двумя типами процессов. С одной стороны, это — элементарные акты кооперативного, *целного* перемещения когерентной мартенситной границы, формирующие микроструктуру мартенсита и протекающие со скоростью порядка звуковой (они описаны в разделе 3). С другой стороны, вследствие неизбежного накопления упругой энергии и образования кристаллографических дефектов и доменного строения кристаллов новой фазы формируется специфическая мартенситная макроструктура. Времена релаксации этой макроструктуры могут принимать геологический масштаб (во всяком случае, значительно превышают время наблюдения). Характерное сочетание больших скоростей образования указанных структур с исчезающе малым (в обычных масштабах времени) производством энтропии обуславливает их стационарную природу, а следовательно, и долгоживучесть. Такая система существенно неравновесна и неэргодична, поскольку заморожена в некоторой конфигурации (или в ограниченной области конфигурационного пространства) [77].

При изменении температуры или нагрузки система проходит в процессе МП через дискретный (но очень плотный) ряд стационарных состояний. Экспериментальные данные [78–103] показывают, что такой процесс не может быть отнесен ни к стохастическому, ни к динамическому в чистом их проявлении (см. [15], [31], [104–108]). С другой стороны, присущие МП эффект памяти формы и особенности поведения макроструктуры указывают на неэргодический характер системы и иерархическую соподчиненность в её эволюции. Данные аспекты — соотношение динамического и стохастического в процессе МП, неэргодичность и иерархичность системы — имеют принципиальное значение, однако пока в полной мере не изучены. Как показывает пример спиновых стекол [21], их разрешение требует использования специальных подходов к теоретическому описанию, которому должно предшествовать определенное переосмысление известных экспериментальных фактов [77] и постановка специальных экспериментов.

Проведенный ниже анализ показывает, что исходной причиной указанной двойственности поведения мартенситной структуры является ее неравновесность. В свою очередь, неэргодичность процесса МП обусловлена иерархическим соподчинением деталей мартенситной макроструктуры, отвечающих различным ее уровням. Замкнутое описание такого рода неравновесных процессов достигается использованием неэргодической теории [21, 23, 24, 58, 77]. На ее основе удастся единым образом представить микроскопические и макроскопические детали МП (сочетание взрывной кинетики роста мик-

роструктуры при практически полной замороженности макроструктуры, температурную зависимость дефекта модуля макроструктуры, особенности поведения макродеформации при изменении внешних условий и т. д.).

7.1 Обзор экспериментальных данных

В первых работах [78, 79] по исследованию термоупругих МП и позже [80–84] особое внимание привлекли экспериментальные факты, которые свидетельствуют о проявлениях детерминированности процесса в сравнении с высокотемпературными полиморфными превращениями. Здесь можно выделить следующие экспериментальные факты:

- Обратимость перестройки грубого поверхностного рельефа мартенсита: при обратном превращении мартенситные кристаллы сокращаются и исчезают в последовательности, обратной той, в которой они зарождаются и растут при прямом превращении [79, 80].
- Наблюдается (правда, не всегда) *микроструктурная* память: при повторных циклах превращения в ходе охлаждения воспроизводится поверхностный мартенситный рельеф — морфология мартенсита (форма, размеры и расположение мартенситных кристаллов). В одних случаях для этого требуется предварительная *нацикловка* материала, в других достаточно одного предварительного цикла превращения. Это свидетельствует о гетерогенном характере зарождения мартенсита на дефектах, созданных в ходе нацикловки, и унаследованных высокотемпературной фазой после ее завершения. *Микроструктурная* память исчезает после нагрева до достаточно высокой температуры, обеспечивающей разрушение субструктуры дефектов [80–83].
- Известны эффекты памяти формы, для реализации которых требуется не только обратимость превращения в целом, но и движение точно назад каждого атома при обратном превращении [84].

Эти факты бесспорно исключают классическую стохастичность МП. Действительно, при их абсолютизации термоупругое МП выступает как однозначно детерминированный, чисто динамический процесс, для которого в конфигурационном пространстве существует единственный путь.

Имеются, однако, экспериментальные факты, отвергающие такую чрезмерно идеализированную картину [85–96]. Это прежде всего — наличие петли гистерезиса. Следуя [85], будем различать два класса МП (рис. 16): первый, реализующийся в системах типа NiTi, обладает широкой петлей, характеризуемой соотношением $A_s > M_s$ между точками начала обратного и прямого МП; второму классу отвечает узкая вытянутая петля, наблюдающаяся, например, в Cu–Zn (здесь

$A_s < M_s$).

Следует отметить, что класс МП не является признаком данной системы: так, в Ti–40% Ni–10% Cu сначала структура B2 переходит в B19 и реализуется первый класс, а на следующей стадии $B19 \rightarrow B19''$ — второй [86, 87]. Существенно, что здесь петля МП первого класса имеет

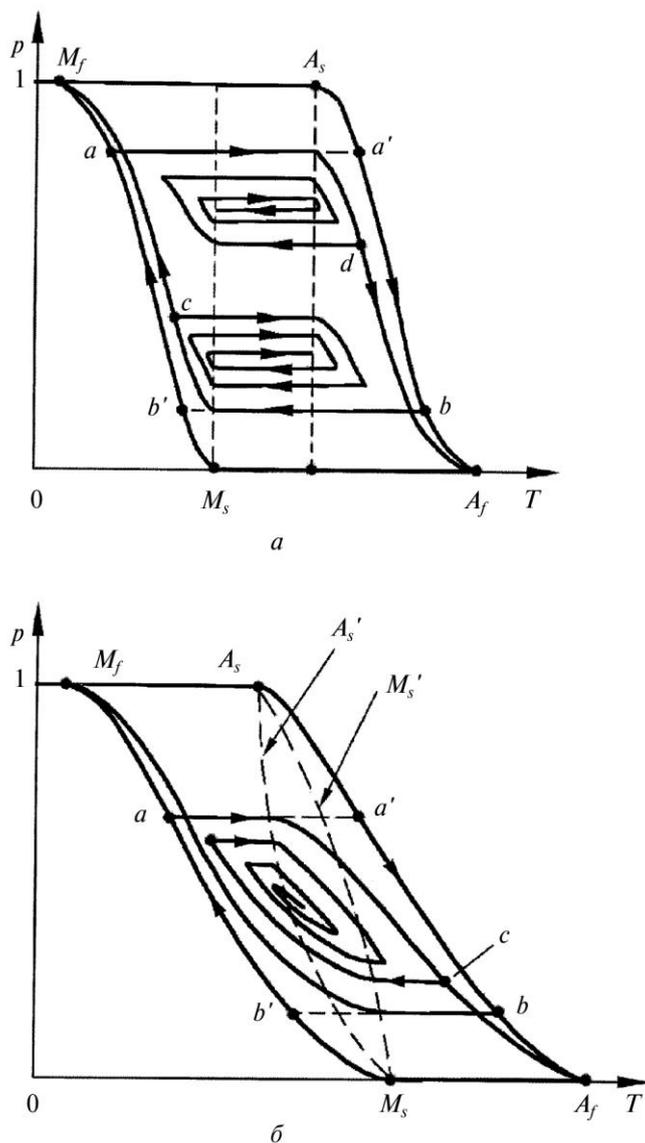


Рисунок 16. Схема неполного циклирования при МП первого (а) и второго (б) классов.

малую ширину $\Delta = A_s - M_s$ и практически прямоугольна.

Само по себе наличие петли гистерезиса не противоречит допущению о единственности конфигурационного пути МП, поскольку гистерезис должен возникать уже из-за локального перегрева (переохлаждения) окрестности межфазной границы вследствие выделения (поглощения) теплоты превращения. Однако, детерминированности конфигурационного пути МП противоречат данные об изменении петли гистерезиса при смене режима циклирования [88–90]. На рис. 16 показана эволюция изменения вида этой петли для указанных выше классов МП при неполном циклировании. Если бы петля $A_f M_s M_f A_s A_f$ была связана лишь с диссипацией энергии превращения, то переход от охлаждения к нагреву через точку a привел бы систему в конечное состояние A_f через промежуточную точку a' , лежащую на полной петле (соответственно, охлаждение после неполного нагрева до точки b отвечало бы траектории $bb' M_f$). В действительности, как при полном, так и неполном циклировании отклонение от горизонтальных участков петли происходит при температуре M_s в случае охлаждения, и в точке A_s при нагреве. Поэтому, если циклирование выполняется неполностью — и в прямом, и в обратном направлениях — то отвечающая ему петля гистерезиса будет целиком помещаться внутри полной петли, не касаясь ее ни в одной точке. Постепенно уменьшая предельные температуры циклирования, отвечающие точкам c, d , можно стянуть петлю до минимального размера, как это показано на рис. 16. При этом ситуация существенно зависит от класса МП.

Для первого класса ($A_s > M_s$) минимальная петля вырождается в горизонтальную линию, концы которой образуют (при разных объемных долях мартенсита ρ) внутреннюю петлю, имеющую форму, близкую к прямоугольнику со сторонами M_s, A_s . Эта линия отвечает переохлаждению (или перегреву) локальной области вблизи межфазной границы при переходе от обратного превращения к прямому (и наоборот). Ширина внутренней петли $\Delta = A_s - M_s$ определяется теплотой превращения q , температуропроводностью χ и характерным размером l неоднородности структуры: $\Delta \sim q(l/\chi)$, v — характерное значение скорости межфазной границы. Большое значение $\Delta \approx 40$ К в NiTi обусловлено значительной теплотой превращения $q = 370$ кал/моль и малой температуропроводностью $\chi \approx 0,04$ см²/с [91]; напротив, малое значение $\Delta \approx 10$ К в Cu–Zn связано с уменьшением теплоты превращения до $q = 75$ кал/моль и ростом температуропроводности до $\chi \approx 0,2$ см²/с [92].

Если существование внутренней петли гистерезиса связано с локальным перегревом–переохлаждением, то наличие *крыльев* обусловлено перестройкой макроструктуры при изменении внешних условий. Действительно, в системе Ti–40% Ni–10% Cu, где кинетика прямого МП обеспечивается микровзрывным ростом постепенно зарождающихся мартенситных кристаллов, петля гистерезиса почти

прямоугольна (нет крыльев) [93]. Автокаталитический характер кинетики подтверждается здесь фактом минимального накопления микродеформации и микронапряжений под нагрузкой [94]. Напротив, в NiTi значительной ширины крыльев ~ 30 К отвечает постепенный рост кристаллов мартенсита, зародившихся в самом начале процесса [93].

В системах с МП второго класса также можно выделить внутреннюю петлю гистерезиса, но в отличие от рассмотренной прямоугольной она имеет линзообразный вид и отклонена от вертикали (см. рис. 16б). Принципиально важно, что внутренняя петля при МП второго класса *вывернута наизнанку* в сравнении с петлей МП первого класса: если в первом случае $A_s' < M_s'$, то во втором $A_s > M_s$. В соответствии с этим при постепенном уменьшении интервала циклирования процесс приближается к обратимому (идеальная термоупругость), а мартенситная кривая стягивается в точку (рис. 16б). Это свидетельствует о том, что движение единичной межфазной границы не обнаруживает рассеяния энергии превращения. Данный вывод подтверждается малой величиной теплоты превращения в системах Cu–Zn ($g \approx 40$ кал/моль) и Ti–40% Ni–10% Cu на второй стадии МП, где реализуется переход $B19 \rightarrow B19'$ [86]. Это и обуславливает узость полной петли гистерезиса для МП второго класса. Ее вытянутость связана, по-видимому, с неоднородностью исходной мартенситной структуры $B19$, в которой облегчено зарождение, но затруднен рост мартенситных кристаллов.

В соответствии с представленной множественностью возможных циклов превращения следует предположить наличие множества конфигурационных путей МП. Наиболее ярко это проявляется во взрывной эволюции мартенситной структуры при переходе от неполного циклирования к полному (см. рис. 17) [89, 95]. Так, если при понижении температуры от точки A_f (или выше) перейти к её повышению от температуры $M_f < T < M_s$, то неполное циклирование от точки T_a до T_c не изменяет долю мартенсита, а при T_c она скачком возрастает от ρ_c до ρ_d . Подобное поведение наблюдается при увеличении температуры, только здесь система эволюционирует по траектории $M_f A_s e f g h A_f$, отвечающей скачкообразному спаданию $\rho_g \rightarrow \rho_h$.

Характерно, что указанный *взрыв* проявляется только для некоторых систем с МП первого класса: так, его наблюдали в Ti–49,8% Ni и на первой стадии превращения в Ti–40% Ni–10% Cu, тогда как в Ti–51% Ni, где также $A_s > M_s$, он не обнаруживается. Этот факт можно было бы связать с отсутствием в последней системе склонности к фазовому наклепу, однако она слабо проявляется и в сплаве Ti–40% Ni–10% Cu [93]. Причина отсутствия *взрыва* в Ti–51% Ni состоит, по-видимому, в том, что здесь мартенситная фаза $B19'$ образуется из фазы R , тогда как во *взрывных* сплавах Ti–49,8% Ni, Ti–40% Ni–10% Cu имеем соответственно $B2 \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow B19$. Податливость R -структуры к переориентации доменов под действием напряжений, возникающих при циклировании [96], препятствует удержанию системы на горизонтальных

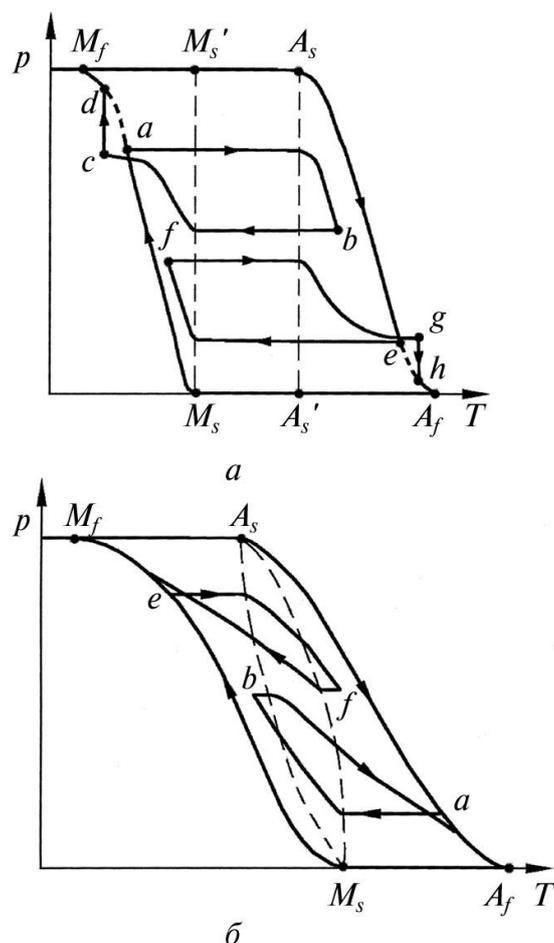


Рисунок 17. Схема взрывного МП первого (а) и второго (б) классов при переходе от неполного циклирования к полному.

участках ac и eg .

Важное значение для понимания механизма формирования макроструктуры мартенсита имеют данные по акустической эмиссии [97–103], которые несут информацию об элементарных актах ее перестройки (см. подраздел 7.3). При МП в сплавах с микровзрывной кинетикой и малой склонностью к фазовому наклепу (например, $B2 \rightarrow B19$ в $Ti_{0,5}Ni_{0,5-x}Cu_x$, $0,09 \leq x \leq 0,11$) параметры акустической эмиссии при прямом и обратном МП имеют одинаковый порядок и слабо снижаются при повторных циклах. В системах с кинетикой медленного роста, не склонных к фазовому наклепу ($Ti_{0,49}Ni_{0,51}$, а также $Au-Cd$ [98, 99]), уровень эмиссии при обратном МП намного выше, чем при прямом и не меняется при циклировании. При медленной кинетике и большой

склонности к фазовому наклепу ($Ti_{0,502}Ni_{0,498}$) эмиссия наблюдается только при прямом МП и снижается в ходе циклирования. В сплавах $Ti_{0,5-x}Ni_{0,5+x}$, $0,003 \leq x \leq 0,01$ на первом цикле МП параметры эмиссии снижаются при прямом превращении, а при обратном возрастают на 2–3 порядка. При прямом МП во всех сплавах циклирование уменьшает уровень эмиссии до величин одинакового порядка, а при обратном повышает его.

7.2 Термодинамическое описание мартенситных состояний

Приведенные данные показывают, что мартенситная структура образуется в результате ряда последовательных скачкообразных преобразований микроструктуры, описание которых требует привлечения методов неравновесной термодинамики [15, 31, 104] (см. также раздел 3). Однако хорошо известно, что использование стандартных методов термодинамики позволяет простейшим образом объяснить многие закономерности МП [105]. Поэтому, прежде чем приступить к изложению подхода [77], претендующего на представление эволюции мартенситной структуры во всей ее сложности, приведем краткий обзор основных этапов термодинамического описания МП.

7.2.1 Теория Ландау

Здесь МП рассматривается как фазовый переход первого рода [106], в результате которого образуется макроскопически однородная, монокристаллическая и однодоменная, неискаженная фаза. При этом состояние системы характеризуется удельным термодинамическим потенциалом (ТП) $\varphi_0 = \varphi_0(T, P; \eta)$, являющимся функцией температуры T , давления P (в общем случае вместо P следует использовать тензор напряжений σ_{ij}) и внутреннего параметра МП η [106]. Если величины T , P представляют независимые параметры состояния, то равновесное значение $\eta_0 = \eta_0(T, P)$ параметра МП η фиксируется условием равновесия $\partial\varphi_0/\partial\eta|_{T,P} = 0$, причем для его устойчивости требуется $\partial^2\varphi_0/\partial\eta^2|_{T,P} > 0$ [12]. Данный подход позволяет представить характерную черту МП — сосуществование фаз. В этом случае неоднородность системы, характеризуемая координатной зависимостью $\eta_0(\mathbf{r})$, определяется средним по объему кристалла

$$|\eta_0(\mathbf{r})|^2, \quad \text{---},$$

которое, очевидно, сводится к объемной доле мартенситной фазы ρ . В макроскопическом приближении средний ТП неоднородной системы

$$\varphi_0, \text{---} = \varphi_0(T, P, \eta_0(\mathbf{r})), \quad \text{---}$$

имеет вид

$$\bar{\varphi}_0(p, \eta_0) = p\varphi_0^M(\eta_0) + (1-p)\varphi_0^A, \quad (60)$$

где $\varphi_0^{M,A}$ — ТП изолированных мартенситной и аустенитной фаз. Поскольку в рамках данного приближения $\varphi_0^{M,A}$ независимы от p , то условие экстремума $\partial\bar{\varphi}_0/\partial p|_{T,P} = 0$ сводится к тривиальному условию равновесия фаз $\varphi_0^A(T,P) = \varphi_0^M(T,P,\eta_0)$, не фиксирующему равновесное значение p .

В последнее время осознано, что МП представляет не термодинамическое превращение, а кинетический переход в системе *атомы* + *фононы*, далекой от равновесия [33, 34]. При всей принципиальной важности такого заключения оказывается (см. раздел 3), что оно оставляет неизменной формальную сторону изложенной картины, с той лишь разницей, что под ТП φ_0 надо понимать синергетический потенциал, а η означает параметр кинетического МП, а не термодинамический параметр Ландау.

7.2.2 Термодинамический учет дальнедействующих полей и структурных неоднородностей

МП всегда связано со значительными деформациями и, как правило, осуществляется в неоднородной многофазной системе, обладающей различными дефектами структуры. Поэтому в ходе превращения возникают упругие дальнедействующие поля, существенно влияющие на его термодинамику. Для их учета к *химической* составляющей ТП φ_0 , использованной в предыдущем подразделе, следует добавить обусловленную дальнедействующими полями *нехимическую* добавку φ_1 в полный ТП $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$ [85]. Это позволяет получить замкнутое описание неоднородного мартенситного состояния на основе макроскопического приближения, ограничивающегося представлением структуры с помощью единственного внутреннего параметра p . В результате средний ТП $\bar{\varphi} = \bar{\varphi}(T,P,p,\eta_0)$ можно представить тем же равенством (60), что и в отсутствие упругого поля, однако к независимым от p *химическим* составляющим $\varphi_0^{M,A}$ добавляются обусловленные дальнедействием *нехимические* вклады $\varphi_1^{M,A}$, существенно зависящие от p . В этой связи условие фазового равновесия $\varphi^M(T,P,\eta_0,p) = \varphi^A(T,P,p)$ выполняется не на отдельной линии плоскости T – P , а в области, границы которой определяются условиями $0 \leq p_0(T,P) \leq 1$ для равновесного значения p_0 . Характерно, что в условие устойчивости $\partial^2\bar{\varphi}/\partial p^2|_{T,P} = \partial^2\varphi_1/\partial p^2|_{T,P} > 0$ входит только *нехимическая* составляющая ТП φ_1 , поскольку *химическая* φ_0 зависит от p линейно. По существу, такой подход использовался впервые Курдюмовым при исследовании термоупругого равновесия [79].

7.2.3 Квазиравновесное описание мартенситных состояний

Согласно Курдюмову [29, 76] принципиально важной особенностью МП является незавершенность в температурном интервале, отвечающем равновесию фаз. Такая незавершенность свидетельствует об остаточном изменении внутреннего состояния аустенитной и мартенситной фаз, которое связано с формированием макроструктуры.

Как правило, МП присуща атермическая кинетика [107], позволяющая сопоставить каждой мартенситной макроструктуре, отвечающей заданным T, P , квазиравновесное состояние [32]. Возможность указанного представления мартенситных структур, которые, строго говоря, неравновесны, обусловлена исчезающе малым производством энтропии в обычных условиях (геологическим масштабом времен релаксации макроструктуры мартенсита). Неравновесность мартенситных состояний проявляется в том, что они определяются не только заданием параметров среды T, P , но и режимом эксперимента и предысторией системы.

Скачкообразная перестройка макроструктуры при плавном изменении T, P означает, что в квазиравновесном состоянии система удерживается силами типа сухого трения. Переход между состояниями сопровождается диссипацией энергии, которая связана не только с рассеянием теплоты превращения, но и с перестройкой макроструктуры.

Простейшим образом данные особенности можно представить, используя единственный внутренний параметр p [32]. С этой целью введем термодинамическую движущую силу

$$g \equiv - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_{T, P} = g_0(T, P) + g_1(T, P, p), \quad g_0 = \varphi_0^A - \varphi_0^M. \quad (61)$$

Здесь учтено, что полный ТП φ представляется суммой *химической* составляющей φ_0 , линейно зависимой от p , и *нехимического* вклада φ_1 , нелинейность которого обуславливает зависимость от p соответствующей составляющей g_1 движущей силы. Условие квазистационарного равновесия $g(T, P, p) = 0$, задающее объемную долю мартенсита $p_0 = p_0(T, P)$, представим в виде

$$g_0(T, P) = -g_1(T, P, p), \quad (62)$$

удобном для графического анализа. Если зависимость $-g_1(p)$ не имеет неустойчивых участков, характеризуемых условием $-dg_1/dp = -d^2\varphi/dp^2 < 0$, то решение уравнения (62) при разных температурах дается набором точек пересечения горизонтальных прямых, отвечающих постоянным $g_0(T)$, с монотонно возрастающей зависимостью $-g_1(p)$ (см. рис. 18). В результате для равновесной доли мартенсита

получается температурная зависимость $\rho_0(T)$, характеризующая скоростью спадания

$$\frac{d\rho_0}{dT} = - \left(\frac{\partial s / \partial p}{\partial g_1 / \partial p} \right)_{p=\rho_0}. \quad (63)$$

Ее выражение получается дифференцированием тождества $g(T, \rho_0(T)) = 0$ с учетом равенства (61) и определения удельной энтропии s . Из рис. 18 видно, что всегда выполняется условие $-dg_1/d\rho_0 > -(\partial g_1/\partial p)_{p=\rho_0}$. Оно вытекает из соотношения

$$\frac{dg_1}{dp} = \left(\frac{\partial s_0 / \partial p}{\partial s / \partial p} \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_{p=\rho_0}, \quad (64)$$

получаемого дифференцированием зависимости $g_1(T(\rho_0), \rho_0)$ с использованием равенства (63). Указанное неравенство обусловлено отличием от нуля производной $(\partial s_1/\partial p)_{p=\rho_0}$ для *нехимической* энтропии $s_1 = s - s_0$, являющейся мерой беспорядка в формировании макроструктуры мартенсита. На рис. 18 это отражается несовпадением

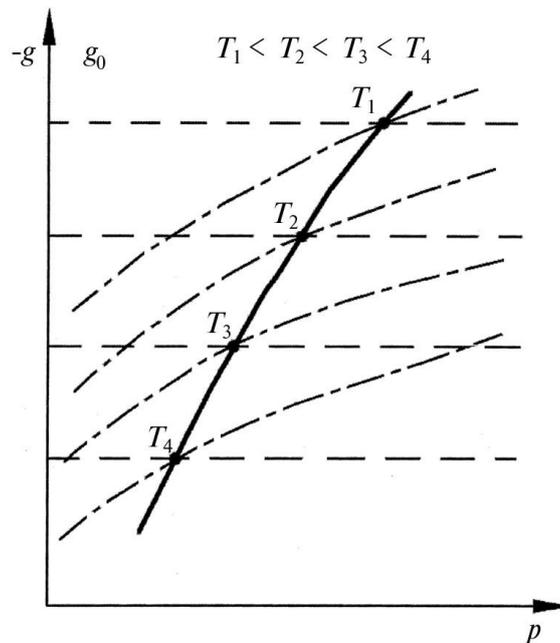


Рисунок 18. Зависимость от объемной доли мартенсита химической g_0 (штриховая) и обратной нехимической $-g_1$ (штрих-пунктирная) составляющих движущей силы при разных температурах. Точки пересечения (сплошная) дают зависимость $-g_1(\rho_0)$ от равновесной величины $\rho_0(T)$.

кривых $-g_1(p)$, отвечающих разным температурам, с линией $-g_1(p_0)$ квазиравновесных состояний.

Выше представлена простейшая ситуация монотонной зависимости $-g(p)$. Проявление взрывного характера МП указывает на наличие неустойчивых участков, где $-\partial g_1/\partial p < 0$. Как видно из рис. 19, в этом случае понижение температуры до значения T_1 приводит к скачкообразному росту p по траектории acf , сопровождаемому диссипацией энергии, величина которой определяется площадью сегмента cdf . Характерно, что на луче cf условие равновесия (62) не выполняется. Его можно формально восстановить, вводя диссипативную силу g_d :

$$g_0(T, P) + g_1(T, P; p) = g_d(T, P; p). \quad (65)$$

Строго говоря, g_d представляет релаксируемую в результате диссипации составляющую *нехимической* движущей силы, которая изменяется за микроскопическое время $\tau \sim l/c$ (l — размер неоднородности, c — скорость звука). В макроскопическом приближении, отвечающем временам $t \gg \tau$, величину g_d можно считать независимой от времени, определяя ее обычным соотношением $g_d = T_1(\delta s/\delta p)$ через производство энтропии δs . Графически диссипативная сила представляется вертикальным отрезком, заключенным между лучом cf и кривой cdf (см. рис. 19). Условие (65) принимает наглядную форму, если под g_0 понимать активную (внешнюю) силу, под g_1 — упругую

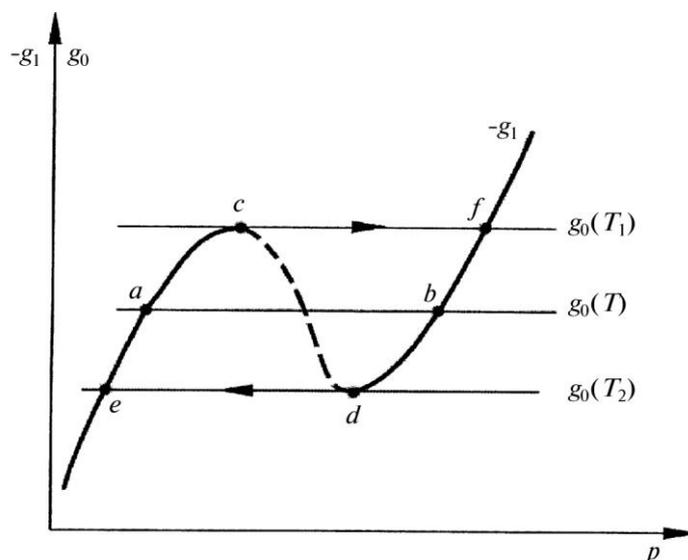


Рисунок 19. Зависимость химической g_0 и нехимической g_1 движущих сил от объемной доли мартенсита p .

силу реакции и под g_d — силу сухого трения.

Как видно из рис. 19, даже при наличии однозначной зависимости $-g_1(p)$ наличие неустойчивого участка приводит к необратимости МП. Действительно, при понижении температуры до T_1 прямое МП протекает по траектории acf , а обратное — при ее повышении до T_2 — по bde . На рис. 19 изображен элементарный участок зависимости $-g_1(p)$, содержащий лишь один провал, отвечающий неустойчивости системы. В действительности на полной оси значений $0 \leq p \leq 1$ таких участков, каждый из которых отвечает элементарному акту перестройки макроструктуры, может быть сколь угодно много. Поэтому для развитой макроструктуры немонотонности зависимости $g_1(p)$ образуют практически сплошной ряд, и в рамках макроскопического приближения сила $g_1(p)$ представляется не линией, а полосой, огибающими которой являются траектории прямого и обратного МП. Именно этими огибающими представляется кривая петли гистерезиса, перестроенная в осях $p-T$. Принципиально важно, что каждая ветвь этой петли имеет тонкую структуру, отвечающую набору локальных участков устойчивого квазиравновесного состояния, переходы между которыми осуществляются посредством цепи взрывных перестроек деталей макроструктуры [105].

Для выяснения этой структуры рассмотрим изменение вида зависимости $g_1(p)$ при понижении температуры. С этой целью вместо единственного внутреннего параметра p следует ввести их набор p_1, \dots, p_n . Макроскопическое приближение отвечает переходу от полной зависимости $g_1(p_1, \dots, p_n)$ к эффективному представлению $g_1(p)$. Оно достигается проектированием особенностей этой зависимости в n -мерном пространстве на ось $p_1 \equiv p$ (строго говоря, при этом параметр p приобретает смысл не истинной доли мартенсита, а ее эффективного значения). Откладывая дальнейшее выяснение деталей такого перехода до подраздела 7.3, остановимся на изменениях, к которым он приводит в макроскопическом представлении.

Поскольку при заданной температуре каждый элемент макроструктуры отвечает внутреннему параметру p_i , $i=1 \dots l$, $l \leq n$, значение которого определяется пересечением линий $g_0(T)$ и $-g_1(T, p)$, то при заданной температуре T_i неединственность значений p_i требует, чтобы зависимость $-g_1(p)$ обладала развитой немонотонностью типа показанной на рис. 20. Это означает, что с изменением температуры вместо одной линии равновесия $p_0(T)$ (см. рис. 18) реализуется их набор $p_i(T)$. Его графическое представление дается деревом, изображенным на рис. 20 сплошной линией. Точки этого дерева отвечают элементам макроструктуры, реализующимся при изменении внешних условий, а ветви — переходам между ними. В отличие от иерархического дерева в теории спиновых стекол [21], где понижение температуры всегда приводит к дальнейшему ветвлению, в нашем случае после начального разветвления макроструктуры, связанного с зарождением мартенситных монокристаллов, происходит

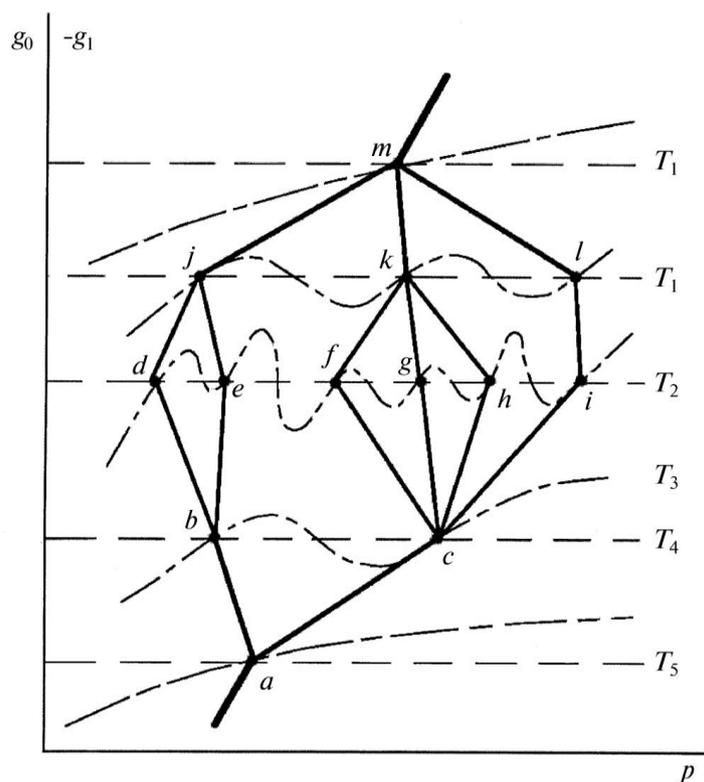


Рисунок 20. Зависимость составляющих движущей силы МП от внутреннего параметра. Точки пересечения отвечают различным элементам макроструктуры.

последующее срастание ветвей, означающее коалесценцию этих монокристаллов. Поэтому набор возможных траекторий $p_i(T, P)$ в пространстве состояний представляет пучок, сжимающийся в точках, отвечающих монокристаллам аустенита и мартенсита, которые занимают весь образец (точки a , m на рис. 20). Бифуркация ствола дерева в точке a означает зарождение монокристалла мартенсита, а последующее множественное ветвление в точке c отвечает микровзрыву, представленному на рис. 17.

Таким образом, развитая картина позволяет существенно продвинуться в описании мартенситной макроструктуры. Однако, эта картина представляется логически не замкнутой и, более того, непоследовательной. Так, внимательное рассмотрение рис. 20 показывает, что структура дерева траекторий $p_i(T)$ обусловлена наличием иерархии высот барьеров зависимости $g(p)$. В результате возникает вопрос: чему отвечает такое деление физически? Кроме того, следует выяснить закономерность и следствия перехода от набора внутрен-

них параметров $\{p_i\}$ к единственному p . Поскольку при этом полное описание, определяемое семейством функций $\{g(p_i)\}$, заменяется представлением с помощью единственной функции $g(p)$, то следует ожидать, что система представляется не одним деревом типа изображенного на рис. 20, а их множеством. Выяснению вопросов такого типа посвящен следующий раздел, где процесс формирования макроструктуры мартенсита представлен как эволюция системы по набору иерархических деревьев Кейли.

7.3 Фрактальная картина формирования мартенситной структуры

Резюмируя развитую картину эволюции мартенситных состояний, следует иметь в виду, что с микроскопической точки зрения МП представляет атермический бездиффузионный процесс, протекающий по механизму перехода первого рода (см. раздел 3). Термодинамическое описание мартенситной макроструктуры достигается использованием усредненной по элементарным актам ее перестройки зависимости $g_1^-(p)$, представляющей полосу возможных значений нехимической движущей силы в зависимости от объемной доли мартенсита. Огибающие этой полосы определяются дальнедействующим упругим полем, а ее ширина — диссипацией энергии при процессах типа сухого трения.

Указанное макроскопическое приближение позволяет представить адекватным образом отдельные особенности эволюции мартенситной структуры [32]. Однако, такой подход носит прагматический характер, поскольку единственный параметр p не может представить все детали макроструктуры. Полную информацию содержит пространственная зависимость $\eta(\mathbf{r})$ параметра МП, тогда как объемная доля мартенситной фазы

$$p = \int |\eta_0(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r},$$

представляет момент низшего порядка. Определение полного вида зависимости $\eta(\mathbf{r})$, требующее решения вариационной задачи по минимизации функционала

$$\Phi\{\eta(\mathbf{r})\} = \int \left[\frac{1}{2} \eta^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \text{grad}^2 \eta(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r},$$

в общем случае не представляется возможным. Поэтому для описания тонких деталей макроструктуры мартенсита следует расширить рамки макроскопического приближения, дополняя объемную долю

$$p \equiv \int |\eta_0(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r},$$

моментами более высоких порядков

$$|\eta(\mathbf{r})|^{2n}, \quad n > 1.$$

Очевидно, использование высших моментов

$$|\eta(\mathbf{r})|^{2n},$$

требует детализации вида ТП $\varphi\{\eta(\mathbf{r})\}$ (или соответствующей движущей силы $g\{\eta(\mathbf{r})\}$) в конфигурационном пространстве квазиравновесных состояний. Действительно, если вдоль оси ρ , характеризующей наиболее грубые детали структуры мартенсита, зависимость $\varphi(\rho)$ имеет набор бесконечно большого числа минимумов, отвечающих квазиравновесным мартенситным состояниям низшего порядка, то естественно положить, что и вдоль других осей

$$|\eta(\mathbf{r})|^{2n},$$

сохраняется подобная структура минимумов более высоких порядков. Поскольку они представляют более тонкие детали макроструктуры, то являются менее выраженными и накладываются на более глубокие.

Таким образом, можно полагать, что функциональная зависимость $\varphi\{\eta(\mathbf{r})\}$, стационарные значения которой отвечают различным элементам макроструктуры, имеет фрактальный вид: на глубокие минимумы, соответствующие наиболее грубым деталям, накладываются более мелкие, на последние — еще мельче и т. д. Поскольку эти минимумы соответствуют устойчивым (но не обязательно равновесным) элементам макроструктуры — блокам макрокристаллов мартенситной фазы, самим макрокристаллам, их частям, выделенным кристаллографически, двойникам, дислокациям и т. д., то такое предположение означает иерархическую соподчиненность их поведения в ходе эволюции макроструктуры: перестройка грубых ее деталей обеспечивается соответствующим изменением мелких (например, перемещение мартенситной границы требует коррелированного движения частичных дислокаций превращения [109]). В соответствии с этим, эволюция системы требует, чтобы сначала заполнялись самые мелкие минимумы зависимости $\varphi\{\eta(\mathbf{r})\}$, затем — более глубокие и т. д. Графически это можно представить, если каждому минимуму зависимости $\varphi\{\eta(\mathbf{r})\}$ сопоставить точку в ультраметрическом пространстве. Тогда эволюция макроструктуры отвечает перераспределению по узлам иерархического дерева Кейли (см. рис. 20), представляющего геометрический образ ультраметрического пространства. Наиболее густо расположенные узлы дерева связаны с мельчайшими деталями макроструктуры, при движении к стволу переходим к более крупным. Ветви дерева отвечают элемен-

тарным актам перестройки макроструктуры, когда согласованное и взаимно обусловленное поведение ее деталей на одном уровне приводит к спонтанной перестройке на более высоком (графически это изображается срастанием нескольких ветвей в один узел дерева).

Поскольку в ходе монотонного понижения температуры исходный монокристалл аустенита сначала приобретает сложную мартенситную макроструктуру, а при наложении внешних напряжений происходит ее огрубление, то ясно, что полный цикл МП не может быть представлен одномерным деревом Кейли. Его размерность должна быть не менее двух: образование сложной макроструктуры мартенсита из монокристалла аустенита отвечает движению от ствола дерева к его ветвям, а огрубление этой структуры до монокристалла мартенсита связано с обратным движением, отвечающим огрублению макроструктуры. Однако обратное движение не должно совершаться по тому же дереву, что и прямое, поскольку указанные процессы развития макроструктуры и ее огрубления необратимы. Поэтому полный цикл МП представляется набором горизонтального и вертикального деревьев Кейли, сопряженных согласно рис. 21. Такое сопряжение, дающее геометрический образ двумерного ультраметрического пространства, возможно как для деревьев с одинаковой ветвимостью (рис. 21а), так и с разной (рис. 21б). В принципе представляется возможной и более сложная ситуация, когда деревья, отвечающие разным осям ультраметрического пространства, имеют нерегулярное ветвление.

Различные узлы двумерного дерева Кейли отвечают возможным элементам макроструктуры мартенсита. Одна из вершин (выберем левую нижнюю A) соответствует монокристаллу аустенита, другая, M , — мартенситу. Правый нижний угол, где срастаются корни вертикального и горизонтального деревьев, отвечает наиболее разветвленной макроструктуре. Большое значение показателя ветвимости в каком-либо узле означает образование (или коллапс) большого числа структурных элементов мартенсита. Очевидно, рост ветвимости приводит к укорочению дерева. Продвижение по горизонтальному дереву от точки A к корням отвечает росту объемной доли p мартенсита с высокодисперсной структурой. Такое движение обуславливается в основном понижением температуры. Следовательно, можно сразу заключить, что ступенчатая зависимость $p(T)$, реализуемая при микровзрывной кинетике, описывается укороченным горизонтальным деревом. Движение от корней к вершине M вертикального дерева осуществляется обратными бифуркациями (слиянием ветвей), которые отвечают росту макродеформации ε превращения за счет *фазировки* деформаций ε_α отдельных монокристаллов мартенсита. Вертикальное движение осуществляется наложением поля напряжений σ_{ext} . Следовательно, укороченное вертикальное дерево отвечает быстрому росту макродеформации ε с увеличением внеш-

ней нагрузки σ_{ext} . Грубые детали макроструктуры представляются внешними узлами деревьев, расположенными у вершин A и M , тонкие — внутренними узлами, близкими к корням в правом нижнем углу. Наиболее быстрая (в смысле малости числа актов эволюции элементов макроструктуры) микровзрывная перестройка аустенита в мартенсит (и наоборот) отвечает наикратчайшим траекториям AM на рис. 21. При этом зависимость $p(T)$ имеет вид, характерный для первого класса МП с микровзрывной кинетикой. При детальной проработке макроструктуры в ходе превращения, как это наблюдается при значительной ширине крыльев петли гистерезиса для первого класса МП и всегда — для второго (рис. 16), траектория движения существенно захватывает правую нижнюю область на рис. 21.

Нетрудно видеть, что различным классам МП, представленным в подразделе 7.1, отвечают разные типы сопряжения ортогональных деревьев на рис. 21а, б. Так, сопряжение деревьев с одинаковой ветвимостью отвечает МП второго класса (рис. 16б). Действительно,

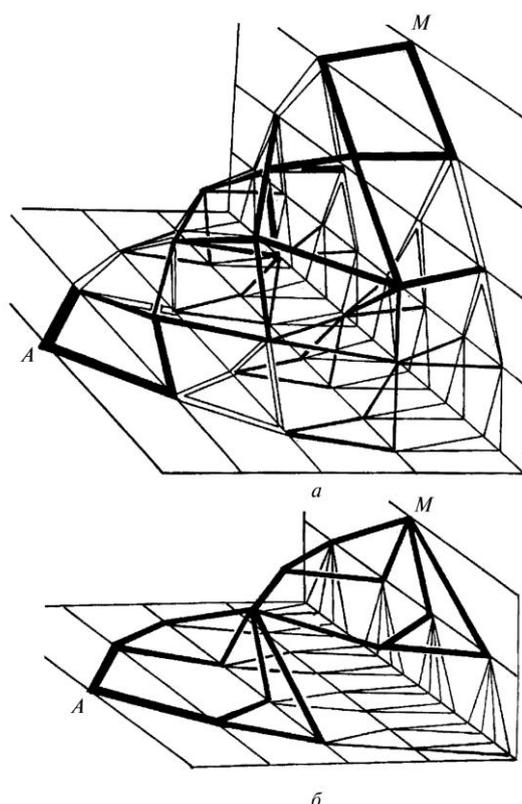


Рисунок 21. Сопряжение ортогональных деревьев Кейли с одинаковой (а) и различной (б) ветвимостями.

как видно из рис. 21а, происходящие с понижением температуры бифуркации горизонтального дерева, отвечающие зарождению элементов мартенситной структуры, сопровождаются обратными бифуркациями вертикального дерева, означающими рост и слияние этих элементов. Поэтому здесь исключено укорочение обоих деревьев, в связи с чем понижение температуры приводит к плавному росту объемной доли ρ и макродеформации ε , что характерно для МП второго класса. Напротив, при сопряжении деревьев разного типа обусловленные изменением внешних параметров T , σ_{ext} бифуркации одного дерева не всегда сопровождаются обратными бифуркациями другого (рис. 21б), и зависимости $\rho(T, \sigma_{\text{ext}})$, $\varepsilon(T, \sigma_{\text{ext}})$ приобретают горизонтальный участок, характерный для МП первого типа (рис. 16а).

Развитая картина приводит к естественной интерпретации экспериментальных данных, изложенных в подразделе 7.1. Так, детерминированные МП отвечают узким пучкам траекторий, соединяющих точки A , M на рис. 21. Эти пучки имеют вид изогнутых сигар с заострениями на концах A , M , окрестность которых отвечает грубым деталям макроструктуры, а тонким — средняя часть пучка. Поэтому можно сделать вывод, что детерминированность перестройки грубой макроструктуры должна быть выражена в большей степени, чем микроструктурная память. Это и наблюдается на опыте. Явление фазового наклепа связано с деформацией пучка в ходе циклического изменения внешних параметров.

Стохастизация перестройки мартенситной макроструктуры связана со случайным распределением по пучку возможных траекторий в ультраметрическом пространстве (явления типа фазового наклепа приводят к изменениям функции распределения по этим траекториям). При этом следует иметь в виду, что в процессе МП дерево Кейли не сохраняет жесткий каркас — при циклировании макроструктуры оно может изменять свою структуру. Это изменение связано прежде всего с образованием дефектов в ходе фазового наклепа. Поскольку они препятствуют течению МП, то это означает локальное удлинение горизонтального дерева — в отдельных областях ультраметрического пространства происходит изменение метрики, отвечающее уменьшению ветвимости горизонтального дерева за счет увеличения числа бифуркаций.³ При обратном изменении внешних параметров T , σ_{ext} указанная область остается неизменной, но в ходе следующего цикла МП система может эволюционировать по траекториям, не захватывающим ее. В связи с этим при циклировании не будет повторяемости в эволюции макроструктуры до тех пор, пока

³ Наложение поля σ_{ext} , отвечающее росту ε , приводит, как видно из рис. 21, к укорочению горизонтального дерева, что способствует МП. Это согласуется с экспериментальными данными о том, что приложение внешней нагрузки увеличивает крутизну мартенситной кривой $\rho(T)$ [110].

образование дефектов при фазовом наклепе не приведет к перестройке всего ультраметрического пространства. Только после этого достигается воспроизводимость перестройки макроструктуры в ходе циклирования. Кроме того, в ходе МП может происходить перестройка, связанная с выделением теплоты превращения. Поскольку, в соответствии с принципом Ле-Шателье, она препятствует течению МП, то это отвечает нелокальному удлинению горизонтального дерева Кейли, характерному для МП первого класса. Именно такие особенности строения ультраметрического пространства ответственны за задержку МП в пределах внутренней петли гистерезиса (см. рис. 16а). Очевидно, что при неполном термоциклировании в интервале, не приводящем к перестройке макроструктуры, тепловой эффект МП приводит к удлинению горизонтального дерева, превосходящему его величину при полном циклировании. Такое изменение обуславливает взрывное МП, показанное на рис. 17. Это подтверждается отмеченными в подразделе 7.1 условиями реализации взрыва — система должна обладать либо склонностью к фазовому наклепу, либо иметь макроструктуру с малой податливостью к действию внешних напряжений. Оба этих условия обеспечивают удлинение горизонтального дерева, а следовательно, и взрывной характер МП.

Прямым проявлением элементарных актов перестройки макроструктуры мартенсита является акустическая эмиссия. Согласно общепринятой картине [98, 99], излучение звука при обратном МП обусловлено рассеянием *нехимической* энергии, запасенной в ходе прямого превращения; акустическая эмиссия при прямом МП связана с взаимодействием межфазной границы с дефектами. Неполнота второго из указанных механизмов сказывается при интерпретации данных по системе Ti–39% Ni–11% Cu, где источником эмиссии является микровзрывное образование и исчезновение мартенситных кристаллов [101]. Поскольку элементарные акты такого процесса отвечают бифуркациям дерева Кейли, то можно сделать вывод, что акустическая эмиссия является следствием указанных бифуркаций, причем на вертикальном дереве они обеспечивают обратное МП, а на горизонтальном — прямое. Акустическое излучение реализуется лишь в том случае, если бифуркация в одном направлении двумерного дерева не сопровождается срастанием его ветвей в другом, т.е. отсутствует блокировка узлов одного дерева ветвями другого (как показано на рис. 21а). Тогда, если при сопряжении ортогональных деревьев Кейли остаются свободными узлы горизонтального дерева (как на рис. 21б), то эмиссия проявляется в ходе прямого превращения, а если это имеет место для вертикального дерева — для обратного МП; наконец, разреженное сопряжение деревьев, при котором остаются свободными узлы и на вертикальном, и на горизонтальном, обуславливает акустическую эмиссию в обоих направлениях МП.

Указанные особенности позволяют интерпретировать данные,

приведенные в конце подраздела 7.1, если учесть, что горизонтальное дерево восприимчиво к термическому воздействию, а вертикальное — к механическому. Поэтому при изменении внешних условий перестройка горизонтального дерева, приводящая к незаблокированному каскаду бифуркаций, всегда выражена сильнее, чем для вертикального дерева. Циклирование материалов, склонных к фазовому наклепу, приводит к блокированию этих каскадов за счет прорастания ветвей вертикального дерева из свободных узлов горизонтального.

В результате становится очевидным, почему в $Ti_{0,5}Ni_{0,5-x}Cu_x$ — системе, где акустическая эмиссия наблюдается в обоих направлениях МП [101], ее интенсивность и мощность в прямом направлении выше, чем в обратном, а циклирование уравнивает их. Неспособность системы к взрывному поведению означает отсутствие каскадов бифуркаций на горизонтальном дереве, в результате чего становится невозможной эмиссия в прямом направлении. Большая интенсивность и возможность проявления эмиссии только в одном из направлений, характерные для систем с плавной кинетикой [100, 102] объясняются тем, что здесь ширина пучка траекторий МП намного больше, чем для систем с микровзрывной кинетикой. В связи с этим для последних лишено смысла учитывать действие фазового наклепа, изменяющего структуру деревьев внутри пучка. Для систем с плавной кинетикой фазовый наклеп, действие которого проявляется лишь на структуре горизонтального дерева, сопровождается эмиссией в прямом направлении; при этом, естественно, сказывается циклирование, приводящее к блокированию бифуркаций, а следовательно, и уменьшению интенсивности эмиссии. Намного меньшая интенсивность при МП второго класса [101] связана с характером сопряжения горизонтального и вертикального деревьев: как видно из рис. 21, для МП второго класса характерно сопряжение деревьев с одинаковой ветвимостью, приводящее к максимальному блокированию узлов.

7.4 Сравнение теории с экспериментом

В подразделе 7.1 мы привели экспериментальные данные, указывающие направление развития термодинамической картины эволюции макроструктуры мартенсита, изложенной в подразделе 7.2. В результате была разработана фрактальная концепция, основывающаяся на представлении об иерархической соподчиненности в эволюции элементов макроструктуры, принадлежащих разным уровням (подраздел 7.3). На каждом из них устанавливается квазистационарное распределение неравновесной системы, позволяющее использовать неэргодическую теорию [21–24]. Покажем, что основной объект этой теории — параметр неэргодичности — сводится к структурно зависимому де-

фекту модуля упругой податливости.

Действительно, при дисторсионном превращении комбинации модулей упругости типа $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и $2C' + C_{44}$ принимают нулевые значения в точке потери устойчивости T_c (см., например, [111]). Это означает расходимость в температурной зависимости соответствующих упругих податливостей, которая отвечает неограниченному нарастанию восприимчивости $\chi(T)$ при фазовых превращениях второго рода [12]. При переходе первого рода расходимость зависимости $\chi(T)$ при T_c заменяется изломом в точке превращения $T_0 > T_c$, а внешнее поле размывает указанные особенности. В случае классического (реконструктивного) МП, где наблюдается лишь частичное размягчение модулей упругости, восприимчивость $\chi(T)$ конечна при любых температурах, поскольку данный класс МП относится к первому роду. Принципиально важным обстоятельством является наличие гистерезиса в температурной зависимости $f^2(T)$ квадрата частоты свободных колебаний, пропорциональной размягчающейся комбинации упругих модулей; гистерезис проявляется также для внут-

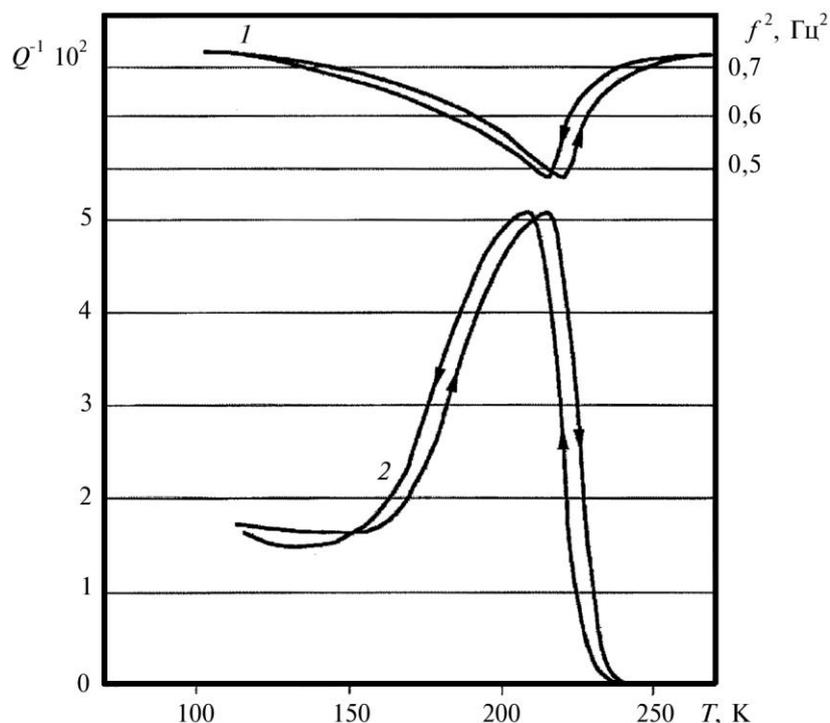


Рисунок 22. Необратимое изменение квадрата частоты свободных колебаний (кривые 1) и внутреннего трения (кривые 2) при МП в сплаве Ti–45% Ni–5% Fe [112].

ренного трения $Q^{-1}(T)$, величина которого определяется действительной частью восприимчивости (рис. 22). Поскольку в случае однородного состояния или слабо развитой (грубой) макроструктуры такой гистерезис отсутствует, то ясно, что он связан с ее неравновесностью, степень которой определяется разностью между статическим и низкочастотным динамическим значениями упругой податливости. Именно эта разность задает величину параметра неэргодичности Δ .

Помимо Δ поведение иерархически соподчиненной макроструктуры представляется параметром ее стабильности q , который задается структурным фактором (34), определенным при волновом числе $k=0$. Следуя феноменологическому подходу, изложенному в разделе 4, легко видеть, что объединение статистических ансамблей, отвечающих различным деталям макроструктуры, приводит к временным зависимостям $\Delta(t)$, $q(t)$ типа показанных на рис. 23. Они характеризуются наличием двух областей, в которых система ведет себя совершенно разным образом: в микроскопической $t \leq \tau_0$ за дебаевское время τ_0 происходит формирование микроструктуры, в результате

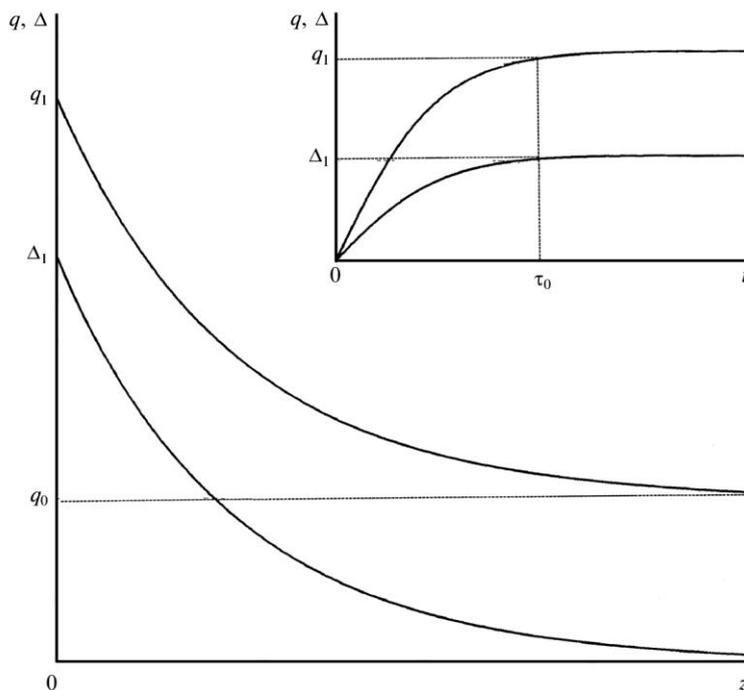


Рисунок 23. Временная зависимость параметров стабильности q и неэргодичности Δ макроструктуры мартенсита в масштабах сингулярного z и физического t времен.

тогда как при охлаждении под нагрузкой получаем точку e с максимальной величиной деформации $\varepsilon \leq \varepsilon_0$. Разница \sim, ε между этими значениями обусловлена иерархическим соподчинением элементов макроструктуры, возникающим в отсутствие внешней нагрузки.

Одним из центральных моментов предлагаемого подхода является утверждение о множественности путей эволюции системы в конфигурационном пространстве. Оно позволяет естественным образом трактовать эксперименты по изучению зависимости $\varepsilon(p)$ макроскопической деформации от объемной доли мартенсита [113]. Такая зависимость (см. рис. 25) получается исключением температуры из

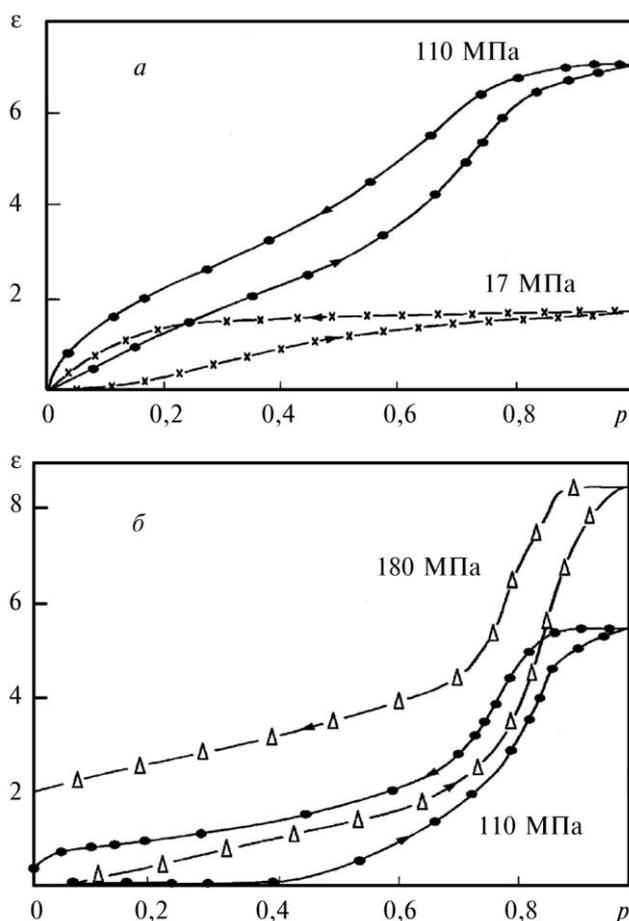


Рисунок 25. Зависимость макродеформации ε от доли мартенситной фазы p при разных значениях внешнего напряжения σ_{ext} . Сплав Ti-50,3% Ni: *a* — первый цикл МП под нагрузкой; *б* — цикл МП под нагрузкой после 40 циклов без нагрузки.

прямых экспериментальных данных $\varepsilon(T)$ и $\rho(T)$ при постоянной растягивающей нагрузке. Параметры нагружения подбираются таким образом, чтобы реализовался мартенситный механизм деформации, не сопровождавшейся существенным пластическим течением. Тогда циклирование под нагрузкой приводит к полному восстановлению формы образца.

Существенной особенностью полученной зависимости $\varepsilon(\rho)$ является ее нелинейный характер. При единственном кристаллографическом варианте мартенсита зависимость $\varepsilon(\rho)$ должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным деформации решетки ε_0 . В том случае, если мартенситное превращение обеспечивает инвариантность плоскости габитуса под действием внешней нагрузки, наклон прямой $\varepsilon(\rho)$ равен деформации формы $\varepsilon_f \leq \varepsilon_0$ [114]. В действительности оба указанных случая не представляются возможными, поскольку для аккомодации кристаллических решеток мартенсита и матрицы требуются дополнительные варианты мартенситных кристаллов, и зависимость $\varepsilon(\rho)$ существенно отклоняется от линейной. Для прямого МП при малой нагрузке σ_{ext} наблюдается горизонталь-

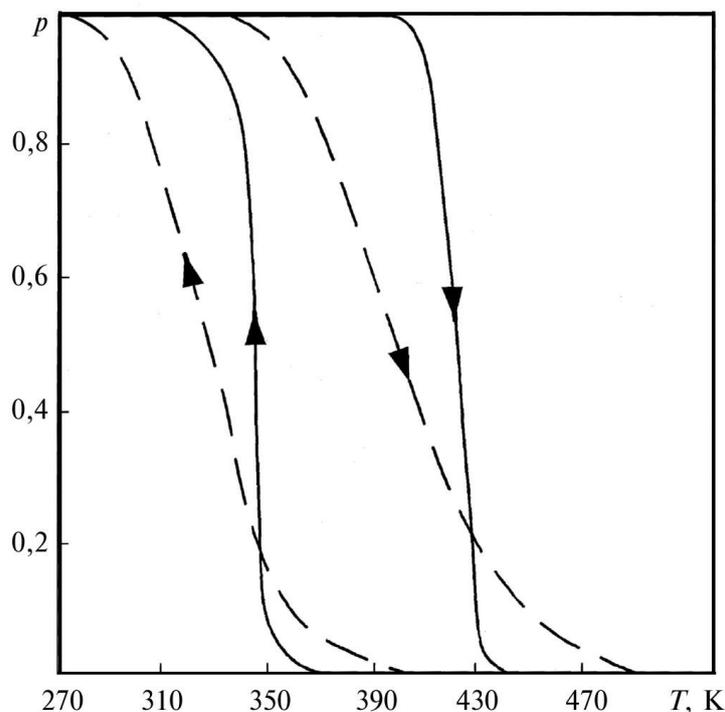


Рисунок 26. Влияние механического наклепа на петлю гистерезиса. Сплошная линия — без наклепа, штриховая — после 40%-ного обжатия системы Ti-49,8% Ni.

ный начальный участок, означающий, что в начале образуются разориентированные кристаллы мартенсита, которые гасят вклады ϵ_α друг друга в среднюю деформацию $\epsilon = \epsilon_\alpha$. С дальнейшим увеличением p сначала происходит ускоренный рост ϵ , свидетельствующий об ориентировании мартенситных кристаллов внешним полем, а затем он замедляется ввиду образования малых кристаллов неориентированного мартенсита, необходимых для аккомодации крупных ориентированных. С увеличением σ_{ext} начальный участок зависимости $\epsilon(p)$ сокращается и исчезает, однако нелинейность не пропадает. Проявляется она и при обратном МП.

Очевидно, представленное поведение обусловлено наличием многих путей эволюции мартенситной структуры в конфигурационном пространстве. С особой наглядностью эта множественность проявляется в несовпадении линий $\epsilon(p)$ для прямого и обратного МП, хотя здесь в отличие от зависимости $p(T)$, исследованной в подразделе 7.1, исключены эффекты диссипации энергии, приводящие к внутренней петле гистерезиса. Как видно из рис. 25, при любых нагрузках σ_{ext} в начале обратного превращения доля мартенсита p убывает без заметного изменения макродеформации ϵ . Таким образом, основная часть неориентированного мартенсита, образующегося в начале прямого МП, исчезает в начале обратного. Данное обстоятельство указывает на ошибочность утверждения, согласно которому при обратном МП мартенситные кристаллы коллапсируют в последовательности, обратной прямому МП. Наличие неориентированного мартенсита и различная последовательность образования и исчезновения мартенситных кристаллов при прямом и обратном МП вовсе не препятствуют реализации эффекта памяти формы (пока отсутствует пластическая деформация). При этом, разумеется, полное восстановление формы в ходе обратного МП требует движения *точно назад* для большинства атомов [84]. Однако пространственная обратимость такого движения осуществляется при нарушении временной последовательности. Иными словами, обратимость движения атомов соблюдается на нижнем структурном уровне иерархии, но нарушается на верхних.

В рамках представлений, развитых в подразделе 1.7.3, это означает, что в случае небольших напряжений при прямом МП система сначала разветвляется по горизонтальному дереву Кейли (см. рис. 21), узлы которого отвечают неориентированным мартенситным кристаллам. Их последующая ориентация отражается сужением пучка траекторий за счет срастания ветвей вертикального дерева. Характер зависимостей $\epsilon(p)$, приведенных на рис. 25, воспроизводится, если при прямом (обратном) МП разветвление (срастание) ветвей пучка происходит в начале процесса (для малых p — при прямом и больших — при обратном МП). Рост внешнего напряжения, ориентирующего кристаллы, сужает ширину пучка в обоих направлениях. Наличие эффекта памяти формы означает, что при любых измене-

ниях внешних условий система эволюционирует по пучкам траекторий, стягивающимся к начальной точке двумерного дерева Кейли, отвечающей исходной форме образца (очевидно, такая точка должна лежать вблизи одной из вершин дерева). Обратимость в движении атомов отвечает совпадению пучков траекторий прямого и обратного МП в наиболее широкой области в правом нижнем углу дерева на рис. 21.

Если нагрузка столь велика, что обеспечение деформации ε требует вклада пластического течения, то зависимость $\varepsilon(p)$ теряет обратимость [113]. Вследствие механического наклепа, создаваемого пластической деформацией, петля гистерезиса на рис. 26 значительно вытягивается вдоль оси температур. Согласно подразделу 7.3, это обусловлено усложнением структуры дерева Кейли и связано с включением в процесс деформации наиболее глубоких структурных уровней, соответствующих дислокациям, дисклинациям, точечным дефектам и прочим носителям пластической деформации. Поскольку они отвечают легко перестраиваемой области двумерного дерева, расположенной в правом нижнем углу рис. 21, то в ходе каждого цикла МП будет активно протекать блокировка узлов, типа

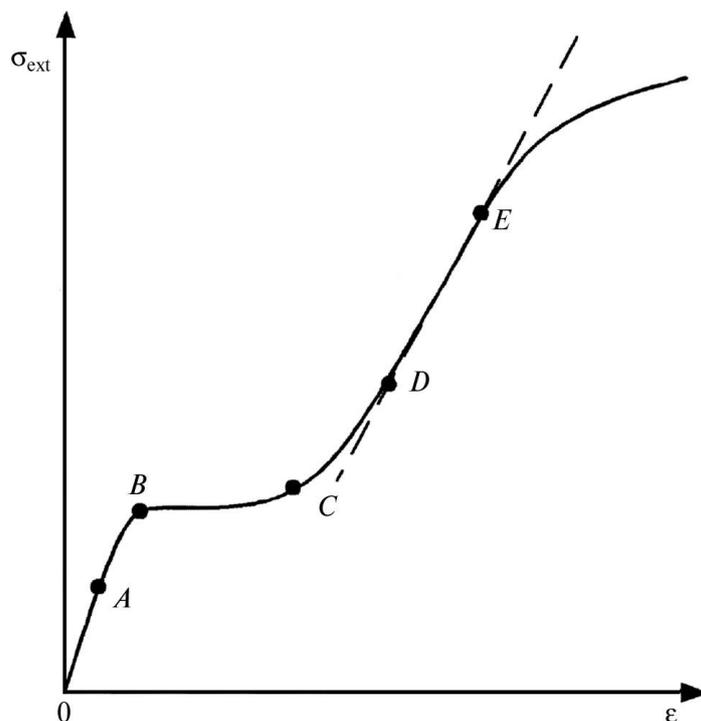


Рисунок 27. Вид зависимости внешнего напряжения от макродеформации в мартенситном состоянии.

той, что имеет место при нацикловке (см. подраздел 7.3). Именно это обстоятельство обуславливает пластическую необратимость, которая в отличие от связанной с циклированием МП проявляется только на зависимости $\varepsilon(T)$ (а следовательно, и $\varepsilon(p)$), но не $p(T)$. Указанное различие связано со следующим обстоятельством: в ходе нацикловки включение в процесс МП дефектов кристаллической решетки отражается изменением ветвимости дерева Кейли на структурных уровнях, отвечающих мартенситным кристаллам, тогда как течение пластической деформации приводит к включению более глубоких уровней, слабо связанных с теми, что непосредственно определяют мартенситную структуру. При очень больших напряжениях МП протекает не полностью, и в ходе нацикловки зависимость $p(T)$ становится необратимой.

Постепенное включение деталей макроструктуры проявляется на зависимости $\sigma_{\text{ext}}(\varepsilon)$ в согласии с рис. 27 [113]. Для температур, лежащих в интервале от M_s до M_d на участке AB , в исходном аустенитном состоянии образуются единичные кристаллы мартенсита, отвечающие начальному ветвлению горизонтального дерева Кейли. Дальнейшее ветвление на отрезке BC приводит к заполнению всего объема этими кристаллами. Реализуемое в результате МП является обратимым, поскольку деформация полностью пропадает после разгрузки и нагрева (явление псевдоупругости). На участке CDE (иногда границы линейного отрезка DE стягиваются) осуществляется монодоменизация, соответствующая движению по вертикальному дереву Кейли (рис. 21); после точки E начинается пластическое течение, отвечающее ветвлению на структурных уровнях дефектов кристалла. Если образец подвергается растяжению в мартенситном состоянии (исходная точка лежит над плоскостью горизонтального дерева), то деформация ниже точки E осуществляется различными механизмами переориентации мартенсита. При этом в точке C происходит смена легких механизмов переориентации, отвечающих обратным бифуркациям корней вертикального дерева, тяжелыми, которым соответствует область вблизи его вершины. В точке D в основном исчерпывается мартенситный механизм деформации за счет монодоменизации, и система приближается к вершине M на рис. 21.

Температурные зависимости характерных напряжений $\sigma_B \equiv \sigma|_{\varepsilon \rightarrow 0}$, $\sigma_D \equiv \sigma|_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0}$ в точках B , D , а также предела текучести σ_E и напряжения $\sigma_M \equiv \sigma|_{p=0}$, при котором рентгенографически обнаруживается мартенсит, показаны на рис. 28 [113]. Как и следовало, предел текучести σ_E спадает с температурой. Нарастающий характер зависимости $\sigma_M(T)$, а также кривых $\sigma_B(T)$, $\sigma_D(T)$ при $T > M_s$ объясняется соотношением Клаузиуса–Клапейрона $d\sigma_{\text{ext}}/dT = \delta s_0 / v \varepsilon_0 > 0$, где $\delta s_0 \equiv s_0^A - s_0^M > 0$ — изменение удельной энтропии при МП, v — удельный объем, ε_0 — спонтанная деформация мартенсита в свободном состоянии. При $T < M_f$ зависимости $\sigma_B(T)$, $\sigma_D(T)$ — спадающие, а в интервале двухфазно-

сти $M_f < T < M_s$ их наклон изменяется. Понимание отмеченных особенностей может быть достигнуто на основе термодинамического анализа [115]. Действительно, дифференцируя тождество $\partial\varphi/\partial p|_{p=p_0(T,\sigma_{\text{ext}})} \equiv 0$, с учетом определений энтропии $s = -\partial\varphi/\partial T$ и деформации $\varepsilon = -V^{-1}(\partial\varphi/\partial\sigma_{\text{ext}})$ получаем

$$V \left(\frac{d\sigma_{\text{ext}}}{dT} \right)_{p_0} = \frac{\delta s_0 - \partial s_1 / \partial p|_{p=p_0}}{\varepsilon_0 + \partial\varepsilon_1 / \partial p|_{p=p_0}}, \quad \delta s_0 \equiv s_0^A - s_0^M > 0. \quad (66)$$

Здесь учтено, что полные величины s , ε энтропии и деформации разбиваются на *химические* составляющие $s_0 = s_0^M p + s_0^A (1 - p)$, $\varepsilon_0 = \varepsilon_0^p$ и дальнедействующие $s_1(p)$, $\varepsilon_1(p)$. Поскольку первые вносят подавляющий вклад, то выше точки M_s выражение (66) всегда положительно. Ниже температуры M_f , где $p_0 = 1$, наклон зависимости $\sigma_{\text{ext}}(T)$ характеризуется производной $d\sigma_{\text{ext}}/dT$, взятой при условии $\varepsilon = \text{const}$, которое отвечает постоянной ориентации мартенситных макрокристаллов. Используя метод якобианов, можно показать, что всегда выполняется неравенство $(d\sigma_{\text{ext}}/dT)_\varepsilon \leq (d\sigma_{\text{ext}}/dT)_{p_0}$. Тогда ниже точки M_s , где $\delta s_0 \equiv 0$, равенство (66) приводит к условию $(d\sigma_{\text{ext}}/dT)_\varepsilon < 0$. Та-

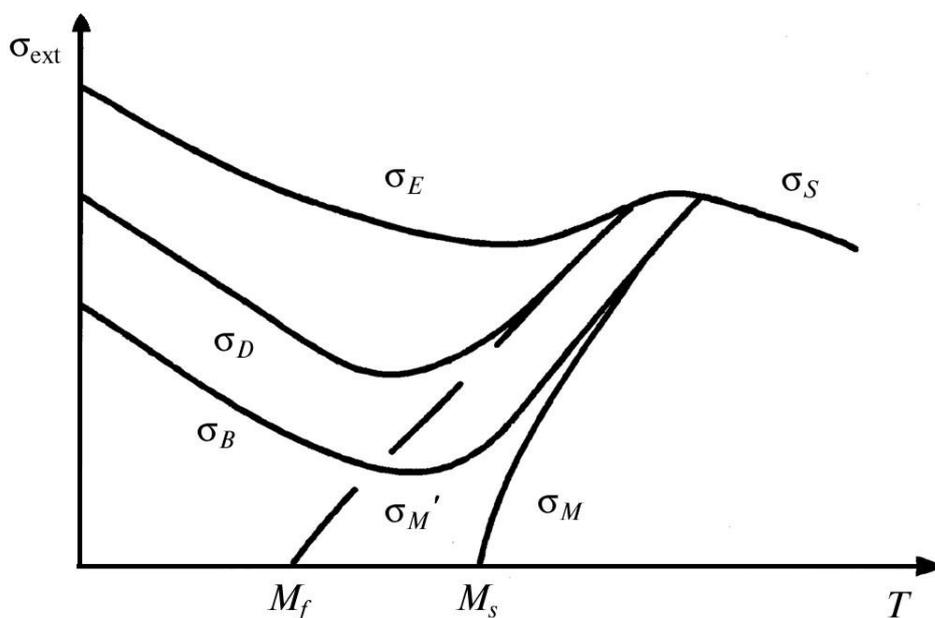


Рисунок 28. Схема температурной зависимости характерных значений внешнего напряжения: σ_B , σ_D , σ_E — напряжения, соответствующие одноименным точкам на рис. 27; σ_S — предел текучести высокотемпературной фазы; σ_M , σ_M' — напряжения начала и конца МП при изотермическом нагружении.

кая картина и наблюдается экспериментально (рис. 28).

Термодинамический подход [115] позволяет объяснить наклон зависимости $\sigma_{\text{ext}}(T)$. Однако ниже M_s она может проявлять аномальное поведение, приводящее к положительной кривизне. Понимание этой особенности требует использования неэргодической теории [25]. Действительно, если вклад в кривизну $d^2\sigma_{\text{ext}}/dT^2$ определяется температурной зависимостью упругих модулей $C(T)$, для которых $d^2C/dT^2 < 0$, то выполнялось бы противоположное условие $d^2\sigma_{\text{ext}}/dT^2 < 0$. С другой стороны, температурная зависимость $\Delta(T)$ параметра неэргодичности дает положительный вклад [25], который может обеспечить нужный знак кривизны $d^2\sigma_{\text{ext}}/dT^2 > 0$. Однако, экспериментальные данные о зависимости $\sigma_{\text{ext}}(T)$ недостаточно систематичны, и требуется специальное экспериментальное исследование, разделяющее указанные вклады в зависимость $\sigma_{\text{ext}}(T)$.

Заканчивая обсуждение, отметим, что вопрос об эффектах неэргодичности при мартенситных превращениях поставлен впервые в работе [77]. Проведенное рассмотрение показывает удовлетворительное согласие результатов использованного подхода с экспериментальными данными. Разумеется, можно было бы привлечь к обсуждению ряд других экспериментов: различное деформационное поведение мартенсита под внешней нагрузкой и при изотермическом нагружении, закономерности накопления пластической деформации при повторных циклах МП и т. д. Однако, они не добавляют ничего существенно нового в развитие изложенной картины. Вместе с тем количественные результаты неэргодической теории [25] требуют постановки экспериментальных исследований, специально ориентированных на выявление эффектов неэргодичности при МП и пластической деформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Наша работа представляет обзор результатов, полученных совместно с М. А. Князевой, Ю. И. Паскалем, В. А. Петруниным, Г. П. Ревкевич, Е. А. Тороповым и В. Христовым. Всем им авторы выражают глубокую благодарность. Мы признательны также В. М. Авдюхиной, Е. Д. Белоколосу, А. Ю. Захарову, А. Д. Коротаеву, С. А. Кукушкину, А. Н. Тюменцеву и К. В. Чуистову за плодотворные обсуждения. А. В. Хоменко, И. Винниченко и В. Коваль оказали большую помощь при оформлении рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
2. *Физическое металловедение, вып. 3: Фазовые превращения. Металлогра-*

- фия (Под ред. Р. Кана) (Москва: Мир: 1968).
3. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки* (Москва: Наука: 1972).
 4. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
 5. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах* (Москва: Наука: 1977).
 6. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах* (Москва: Мир: 1978), ч. 1.
 7. A. D. Bruce and R. A. Cowley, *Structural Phase Transitions* (London: Taylor and Francis Ltd.: 1981).
 8. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1984).
 9. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
 10. A. A. Katsnelson and A. I. Olemskoi, *Microscopic Theory of Inhomogeneous Structures* (Moscow: Mir Publishers: 1990).
 11. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford: Clarendon Press: 1971).
 12. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press: 1980).
 13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1978), ч. 2.
 14. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике* (Москва: ГИФМЛ: 1962).
 15. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Москва: Наука: 1971).
 16. D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions* (Reading: Benjamin W.A., Inc.: 1975).
 17. В. Г. Барьяхтар, В. Н. Криворучко, Д. А. Яблонский, *Функции Грина в теории магнетизма* (Киев: Наукова думка: 1984).
 18. В. Гетзе, *Фазовые переходы жидкость–стекло* (Москва: Наука: 1991).
 19. *Glassy Metals* (Eds. H.-J. Guntherodt and H. Beck) (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag: 1981).
 20. *Metallic Glasses* (Eds. J. J. Hillman and H. J. Limy) (American Society for Metals: 1978).
 21. K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, **58**: 801 (1986).
 22. M. Mezard, G. Parisi, and M. A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond* (Singapore: World Scientific: 1987).
 23. R. G. Palmer, *Adv. Phys.*, **31**: 669 (1982).
 24. M. Mezard, G. Parisi, N. Sourlas, G. Toulouse, and M. Virasoro, *J. Physique*, **45**: 843 (1984).
 25. A. I. Olemskoi, *Theory of Structure Transformations in Non-Equilibrium Condensed Matter* (New York: NOVA Science: 1999).
 26. H. Buttger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Berlin: Akademie Verlag: 1983).
 27. E. H. Lieb, *Int. J. Quant. Chem.*, **34**: 243 (1983).

28. Ю. Д. Тяпкин, И. В. Лясоцкий, Е. И. Малиенко, *ФММ*, **34**: 107 (1974).
29. Г. В. Курдюмов, *ЖТФ*, **18**: 999 (1948).
30. А. И. Олемской, А. В. Хоменко, *ЖЭТФ*, **110**: 2144 (1996).
31. I. Prigogine, *Non-Equilibrium Statistical Mechanics* (New York, London: John Wiley and Sons: 1962).
32. Ю. И. Паскаль, *Изв. вузов. Физика*, № 5: 41 (1985).
33. Jin-Ming Zhang, *J. Phys. F*, **15**: 769 (1984).
34. М. П. Кащенко, Р. И. Минц, *ЖЭТФ*, **75**: 2280 (1978).
35. H. Naken, *Synergetics* (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag: 1983).
36. А. И. Олемской, В. А. Петрунин, *Изв. вузов. Физика*, № 1: 82 (1987).
37. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости* (Москва: Наука: 1987).
38. Б. И. Николин, *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах* (Киев: Наукова думка: 1984).
39. В. В. Кондратьев, *Металлофизика*, **3**: вып.6: 13 (1981).
40. Д. А. Вуль, М. А. Кривоглаз, *ФММ*, **51**: 231 (1981); *Металлофизика*, **4**: вып. 5: 3 (1982).
41. А. И. Устинов, А. Ю. Гаевский, А. Д. Рудь, В. С. Скородзиевский, К. В. Чуистов, *ФММ*, **62**: 519 (1986).
42. А. И. Олемской, *ФММ*, **68**: 56 (1989).
43. R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams, and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **53**: 958 (1984).
44. A. I. Olemskoi and A. D. Kiselev, *Phys. Lett. A*, **247**: 221 (1998).
45. A. T. Ogielski, *Phys. Rev. Lett.*, **55**: 1634 (1986).
46. K. Yvon and M. Francois, *Z. Phys. B*, **76**: 413 (1989).
47. В. Е. Зубкус, С. Р. Лапинская, Э. Э. Торнау, *СФХТ*, **2**: 82 (1989).
48. G. Van Tandel, H. W. Zandbergen, and S. Amelinckx, *Solid State Commun.*, **63**: 289, 603 (1987).
49. D. I. Werder, C. H. Chen, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B*, **37**: 2318 (1988).
50. A. G. Khachatryan and J. M. Morris, *Phys. Rev. Lett.*, **61**: 215 (1988).
51. А. И. Олемской, Е. А. Торопов, *ФММ*, № 7: 32 (1991).
52. М. Е. McHenry and M. P. Maley, *Phys. Rev. B*, **39**: 4784 (1989).
53. Е. З. Мейлихов, *СФХТ*, **2**, № 9: 5 (1989).
54. С. Л. Гинзбург, *ЖЭТФ*, **90**: 754 (1986).
55. В. В. Мощалков, А. А. Жуков, Л. И. Леонюк и др., *СФХТ*, **2**, № 12: 84 (1989).
56. M. Foldeaki, M. E. McHenry, and R. C. O'Handley, *Phys. Rev. B*, **39**: 11475 (1989).
57. А. А. Гиппиус, В. В. Мощалков, Хо Хью Няи и др., *Письма в ЖЭТФ*, **49**: 392 (1989).
58. R. Rammal, G. Toulouse, and M. A. Virasoro, *Rev. Mod. Phys.*, **58**: 765 (1986).
59. И. Г. Гусаковская, С. Н. Пирумова, Л. О. Атовмян, *СФХТ*, **2**, № 7: 61 (1989).
60. *Topics in Applied Physics, vol. 28: Hydrogen in Metals* (Ed. G. Alefeld and J. Vukli), (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag: 1978).
61. Ю. В. Левинский, *Диаграммы состояния* (Москва: Металлургия: 1975).
62. Г. П. Ревкевич, А. И. Олемской, М. А. Князева, А. А. Кацнельсон, *Металлофизика*, **13**, № 9: 45 (1991).
63. H. C. Jamieson, G. C. Weatherly, and F. D. Manchester, *J. Less-Common Metals*, **50**: 85 (1976).
64. Г. П. Ревкевич, А. А. Кацнельсон, В. М. Христов, *Металлофизика*, **11**, № 3: 57 (1989).

65. Г. П. Ревкевич, А. И. Олемской, А. А. Кацнельсон, В. М. Христов, *Металлофизика*, **12**, № 3: 71 (1990).
66. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Изд. МГУ: 1968).
67. *Physical Metallurgy* (Ed. R. W. Cahn) (Amsterdam: North Holland and Publishing Company: 1965).
68. Г. П. Ревкевич, С. В. Свешников, А. А. Кацнельсон, В. М. Христов, *Изв. вузов. Физика*, **76**: 117 (1988).
69. S. D. Axelrod and A. C. Makrides, *J. Phys. Chem.*, **43**: 50 (1969).
70. D. K. Hsu and R. G. Leisure, *Phys. Rev. B*, **20**: 1339 (1979).
71. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).
72. Г. П. Ревкевич, С. В. Свешников, А. А. Кацнельсон, *Изв. вузов. Физика*, **75**: 102 (1988).
73. Г. П. Ревкевич, А. А. Кацнельсон, В. М. Христов, *Вестник МГУ. Физика–Астрономия*, **29**, 73: 72 (1988).
74. А. И. Олемской, *ФТТ*, **30**: 3384 (1988).
75. Г. П. Ревкевич, М. А. Князева, А. И. Олемской, А. А. Кацнельсон, *ФММ*, № 9: 43 (1992).
76. Г. В. Курдюмов, *ДАН СССР*, **6**: 1543 (1948).
77. А. И. Олемской, Ю. И. Паскаль, *Проявление неравновесности и неэргодичности при мартенситном превращении* (Препр. № 30 Томского филиала СО АН СССР, Томск: 1988).
78. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ЖТФ*, **19**: 761 (1948).
79. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **66**: 211 (1949).
80. Л. Г. Хандрос, И. А. Арбузова, *Металлы, электроны, решетка* (Киев: Наукова думка: 1975), с. 109.
81. P. Z. Terraqlio and K. Mukherjee, *Acta Met.*, **22**: 835 (1974).
82. T. Tadaki, M. Tokoro, and K. Shimizu, *Trans. JIM*, **6**: 285 (1975).
83. J. D. Sandrock and R. F. Hehemann, *Metallography*, **4**: 451 (1971).
84. В. А. Лихачев, *Изв. вузов. Физика*, № 5: 21 (1985).
85. H. S. Tonq and C. M. Wayman, *Acta Met.*, **22**: 887 (1974).
86. В. Я. Ерофеев, Л. А. Монасевич, В. А. Павская, Ю. И. Паскаль, *Металлофизика*, **4**, № 1: 52 (1982).
87. Л. А. Монасевич, В. Я. Ерофеев, Ю. И. Паскаль, *Рукопись деп. в ВИНТИ, Рег. № 3143-82 Деп.* (Томск: 1982).
88. A. Cornelis and C. M. Wayman, *Scripta Met.*, **10**: 359 (1976).
89. Ю. И. Паскаль, Л. А. Монасевич, *ФММ*, **52**: 1011 (1981).
90. Ю. И. Паскаль, Л. А. Монасевич, *Рукопись деп. в ВИНТИ, Рег. № 1667-80 Деп.* (Томск: 1980).
91. И. И. Корнилов, О. К. Качур, Е. В. Белоусов, *Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти* (Москва: Наука: 1977).
92. H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic Transformations in Copper–Silver and Gold-Based Alloys* (Oxford, New York, Toronto, Sydney: Pergamon Press: 1974).
93. В. Я. Ерофеев, Ю. И. Паскаль, *ДАН СССР*, **286**: 879 (1985).
94. Ю. И. Паскаль, В. Я. Ерофеев, Л. А. Монасевич, *Металлофизика*, **6**, № 6: 36 (1984).
95. Ю. И. Паскаль, Л. А. Монасевич, *Физика деформированного упрочнения сплавов и сталей* (Томск: Изд-во ТГУ: 1980), с. 154.
96. В. Я. Ерофеев, Л. А. Монасевич, В. А. Павская, Ю. И. Паскаль, *ФММ*, **53**: 963

- (1982).
97. Ю. И. Иевлев, В. П. Мелехин, Р. И. Минц, В. М. Сегаль, *ФТТ*, **15**: 2647 (1973).
 98. J. Baram, V. Gafen, and M. Rosen, *Scripta Met.*, **15**: 835 (1981).
 99. J. Baram and M. Rosen, *Acta Met.*, **30**: 655 (1982).
 100. В. А. Плотников, Л. А. Монасевич, Ю. И. Паскаль, *ФТТ*, **273**: 3174 (1985).
 101. В. А. Плотников, Л. А. Монасевич, Ю. И. Паскаль, *ФММ*, **63**: 757 (1987).
 102. В. А. Плотников, Л. А. Монасевич, В. Э. Гюнтер, Ю. И. Паскаль, *ДАН СССР*, **290**: 110 (1986).
 103. В. А. Плотников, Л. А. Монасевич, Ю. И. Паскаль, *ФММ*, **61**: 769 (1986).
 104. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
 105. Л. Кауфман, М. Козн, *Успехи физики металлов, вып. 4: Термодинамика и кинетика мартенситных превращений* (Москва: Наука: 1961), с. 192.
 106. F. Falk, *J. Physique*, **43**, Suppl. No. 12: C4-3 (1982).
 107. A. R. Entwisle, *Met. Trans.*, **2**: 2395 (1971).
 108. Г. М. Заславский, *Стохастичность динамических систем* (Москва: Наука, 1984).
 109. А. Келли, В. Гровз, *Кристаллография и дефекты в кристаллах* (Москва: Мир: 1970), с. 125.
 110. Ю. И. Паскаль, В. Л. Ерофеев, Л. А. Монасевич, *Металлофизика*, **6**, вып.6: 36 (1984).
 111. В. В. Кондратьев, *ФММ*, **41**: 1169 (1976).
 112. В. Н. Хачин, *Изв. вузов. Физика*, № 5: 88 (1985).
 113. Ю. И. Паскаль, В. Л. Ерофеев, Л. А. Монасевич, В. А. Павская, *Изв. вузов. Физика*, № 6: 103 (1982).
 114. С. М. Wayman, *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations* (New York, London: McMillan: 1967).
 115. Ю. И. Паскаль, *Изв. вузов. Физика*, № 1: 82 (1983).