

## УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ МЕЖМАРТЕНСИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

Метлов Л.С.

ГУ «Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина»,  
Донецкий национальный университет  
Донецк, Украина, lsmet@donfti.ru

Сплавы Гейслера относятся к соединениям кубической симметрии  $O_h$ , которым свойственны как структурные мартенситные переходы в низкосимметричную фазу  $D_{4h}$ , так и магнитные фазовые переходы. Такие соединения, как правило, обладают узким гистерезисом [1], и, как следствие невысоким потенциальным барьером, разделяющим аустенитное и мартенситные состояния. Благодаря этому, в таких системах в области лабильности структурного фазового перехода на интервале температур  $T_M - T_A$  возможны спонтанные переходы между аустенитным и тремя мартенситными минимумами свободной энергии [2,3].

Структура интервала лабильности содержит ряд особых точек, в которых меняется характер фазового перехода (рис. 1). Это концы интервала лабильности  $T_M$  и  $T_A$  и температура  $T_{eq}$ , в которой глубины потенциальных ям свободной энергии для аустенитного и трех мартенситных минимумов равны между собой. Пронумеруем минимумы свободной энергии: 0 – аустенитный минимум (в центре плоскости структурных параметров порядка  $e_2$  и  $e_3$ , см. [1-3]), 1 – левый мартенситный минимум, остальные два мартенситных минимума 2 и 3 по часовой стрелке [2, 3]. В нашем примере  $T_M = 150$  К,  $T_A = 156$  К, так что ширина интервала лабильности составляет 6 К,  $T_{eq} = 155$  К. Параллельно для удобства здесь приведены более общепринятые обозначения характерных точек [4]. Температуры  $M_s$  и  $A_s$  являются точками старта мартенситного и обратного перехода, соответственно, в которых высоты потенциальных барьеров сопоставимы с уровнем тепловых флуктуаций.

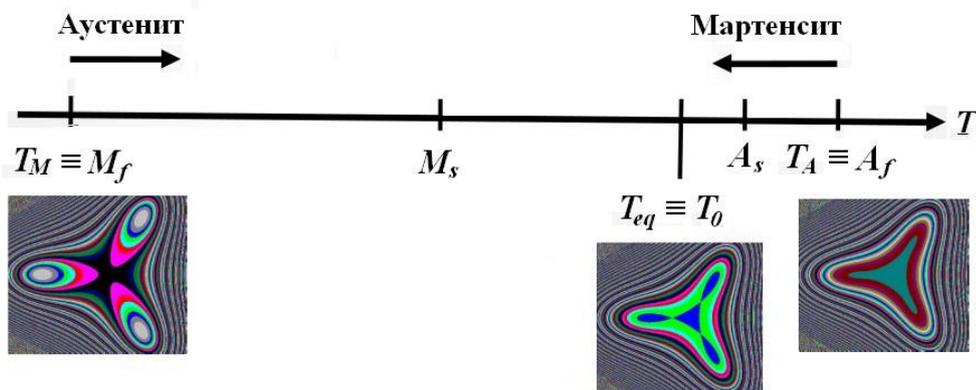


Рисунок 1 - Структура интервала лабильности для сплава типа Гейслера. Вставками показан потенциальный рельеф свободной энергии относительно главной диагонали куба при температурах  $T_M$ ,  $T_{eq}$  и  $T_A$ .

Для идеального кристалла характерным является вырождение (одинаковая глубина) мартенситных минимумов. При наличии структурных дефектов, в том числе обусловленных нестехиометрией, за счет их дальнедействующих упругих полей, может происходить снятие вырождения [5]. Для моделирования одного из видов нестехиометрии добавим в общее выражение свободной энергии [1-3] дополнительный вклад вида  $C_2 x e_2^2$  [5], где  $x$  – степень нестехиометрии,  $e_2$  – один из структурных параметров порядка. Положим, что коэффициент  $C_2$  критическим образом зависит от температуры  $C_2 = C_{2,0} (T - T_M)$ , где  $C_{2,0}$  – некоторая константа модели. В расчетах полагаем  $x = 0.05$ ,  $C_{2,0} = 3.5$ .

В результате при температуре выше и ниже  $T_M = 150$  К имеет место частичное снятие энергетического вырождения, а именно, минимумы 2 и 3 (нумерация указана выше, см. также [2-4]) имеют одинаковую глубину, а минимум 1 при  $T > T_M$  имеет

меньшую, а при  $T < T_M$ , соответственно, большую глубину (рис. 2,а,в). При температуре  $T_M$  вырождение не проявляется (рис. 2,б).

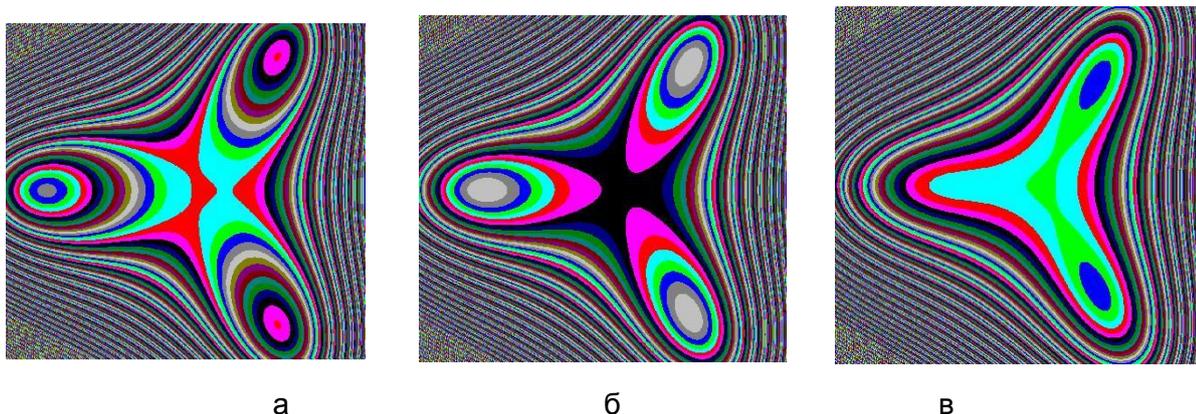


Рисунок 2 - Рельеф свободной энергии при температурах (а) 145 К, (б) 150 К, (в) 157 К

Согласно рис. 2 общий сценарий фазового перехода из высокосимметричной аустенитной фазы в низкосимметричную мартенситную фазу при охлаждении материала развивается таким образом, что ниже определенной температуры появляется два эквивалентных мартенситных минимума свободной энергии 2 и 3 (рис. 2,в), куда может перейти система. Поскольку минимумы эквивалентны, то во всем объеме будет сформирована доменная структура с приблизительно одинаковым содержанием фаз 2 и 3, которые будут разделены двойниковыми границами. Наличие двойниковых границ обеспечивает способность материала деформироваться «обратно» при нагревании, что является необходимым для проявления эффекта памяти формы. Если на данном интервале температур материал деформировать, то движение двойниковых границ осуществит фиксацию этой деформации. При нагреве и переходе в аустенитную монофазу границы исчезают и исчезают также зафиксированные ими деформации, что приводит к восстановлению формы материала в целом..

При дальнейшем понижении температуры возникнет третий минимум свободной энергии (фаза 1), который вначале будет иметь более высокое значение энергии по сравнению с двумя предыдущими, и поэтому соответствующая ему фаза будет метастабильной. При температуре  $T_M$  все три минимума имеют одинаковую глубину и разделены между собой одинаковыми потенциальными барьерами. Если уровень флуктуаций не высок, то материал по-прежнему будет состоять из смеси доменной типа 2 и 3, а уровень, соответствующий фазе 1 останется «незаполненным», хотя и является основным, и таким останется в метастабильном состоянии (скрытое состояние) и при дальнейшем понижении температуры (рис. 2,а).

В то же время, перейти в основное состояние можно в результате внешнего воздействия, например, в форме ультразвука (рис. 3,б). Воздействие ультразвука моделировалось добавлением в свободную энергию слагаемого вида  $e_3 \cdot \sin(\omega t)$ , которое задает определенную поляризацию колебания. В результате ультразвукового воздействия система переходит в однодоменное состояние (бездоменная структура) с фазой мартенсита 1 (рис. 3). Это приводит к реализации эффекта памяти формы, однако не путем перехода в аустенитную фазу, также по определению не имеющей доменной структуры, а вызывает этот эффект в области температур существования мартенситных фаз, отдавая предпочтение одной из них.

Согласно компьютерного моделирования в процессе охлаждения с постоянной скоростью в случае слабых флуктуаций система испытала флуктуационный переход из аустенитного состояния 0 в мартенситное состояние 3 при температуре 158.6 К, а при температуре 157.3 К спонтанно перешла в состояние 2 задолго до точки  $T_M = 150$  К, и устойчиво остается в этом состоянии при дальнейшем понижении температуры (рис. 3,а). В силу эквивалентности минимумов 2 и 3 система на больших временах с таким же успехом могла остановиться в состоянии 3. В случае массивных образцов

будет сформирована двухдоменная структура с приблизительно одинаковым содержанием доменов в состоянии 2 и 3.

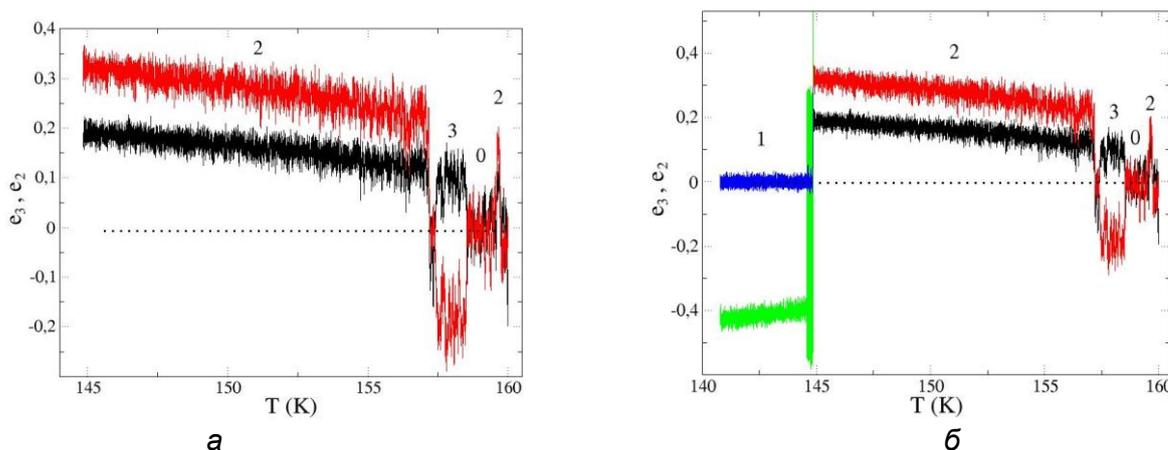


Рисунок 3 - Спонтанная кинетика параметров порядка  $e_2$  и  $e_3$  при охлаждении в области интервала лабильности (а) без ультразвука (б) переход в основное состояние с включением ультразвука. Цифрами обозначены значения параметров порядка в области соответствующих минимумов свободной энергии

При включении ультразвука в момент времени, соответствующий температуре 145 K, система из состояния 2 переходит в основное состояние 1. Поскольку в это же состояние система перейдет и из мартенситного состояния 3, весь массивный образец перейдет в однодоменное состояние 1.

На основании этих же представлений можно объяснить также эффект, наблюдаемый С.П. Беляевым и др., когда за счет флуктуационных переходов в предмартенситной области при постоянной температуре с течением времени происходит завершение фазового перехода [6]. Это возможно, если при температуре, которая фиксируется в момент перехода (в области температур ближе к  $M_s$ , рис. 1), аустенитный минимум менее глубокий, так что потенциальный барьер разделяющий аустенитное состояние от мартенситного менее высокий, чем в противоположном направлении, и поэтому система спонтанно легко его преодолевает, и завершает фазовый переход.

#### Список литературы

- [1] A.N. Vasil'ev, et al., Phys. Rev. B 59, 1113 (1999).
- [2] Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД 28, 1, 46 (2018).
- [3] Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД 28, 1, 62 (2018).
- [4] E. Patoor, et al., Mechanics of Materials 38, 391 (2006).
- [5] Л.С. Метлов, Вестник Луганского национального университета. № 5(11), 88 (2018).
- [6] С.П. Беляев, и др. // Тезисы докладов X Международной конференции ФППК-2018, 29 октября-2 ноября 2018 г., Черноголовка, С. 34.