

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕХОДА В РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ: ОЦК – ГПУ ПЕРЕХОД В Zr

Ю.Н.Горностырев, М.И.Кацнельсон, А.Р.Кузнецов, А.В.Трефилов⁺

Институт физики металлов Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, Россия

⁺Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 1999 г.

Методами численного моделирования исследована кинетика ОЦК – ГПУ перехода в Zr в присутствии дислокаций. Показано, что переход происходит бездиффузионно (со скоростью порядка скорости звука) и осуществляется в два этапа: относительно длительное развитие неустойчивости длинноволновых акустических фононов и быстро протекающая стадия неустойчивости коротковолновых фононов. При этом упругие напряжения вблизи дислокации обеспечивают развитие этих неустойчивостей при существенно более низких температурах, чем это имело бы место в идеальном кристалле.

PACS: 63.20.Ry, 63.75.+z

Описание кинетики фазовых переходов первого рода является классической, но все еще актуальной проблемой статистической физики [1–3]. К настоящему времени на основании феноменологических подходов детально исследована кинетика таких переходов, как жидкость – газ [4] и упорядочение в сплавах [3], осуществляющихся диффузионным путем. В то же время хорошо известны так называемые мартенситные фазовые переходы, протекающие бездиффузионно, со скоростями, близкими к скорости звука [5]. Несмотря на то, что это переходы первого рода, им обычно сопутствует достаточно широкая область предпереходных аномалий, например, смягчения фононных спектров [6, 7]. Эти черты сближают мартенситные переходы с переходами второго рода. Многочисленные попытки описать кинетику мартенситных переходов в рамках феноменологического подхода [8–10] оставили неясными ряд фундаментальных вопросов. Судя по всему, известные к настоящему времени сценарии гомогенного зарождения новой фазы не согласуются с экспериментальными данными, и решающую роль в кинетике должны играть дефекты кристаллической решетки [10, 11]. В последнее время предпринимаются попытки изучить кинетику мартенситных переходов в рамках микроскопического подхода (метод молекулярной динамики) [11, 12]. Однако при этом дефекты либо вообще не учитываются [12], либо для учета эффектов внутренних напряжений вводятся достаточно искусственные модели источников этих напряжений [11], не характерные для реальной ситуации. В настоящей работе предложено микроскопическое описание кинетики мартенситного перехода в цирконии в присутствии таких типичных дефектов, как дислокации.

Межатомное взаимодействие описывалось многочастичными потенциалами [13], удовлетворительно воспроизводящими упругие свойства, фононные спектры и фазовую диаграмму (температура – давление) Zr. Численное моделирование ОЦК – ГПУ превращения методом молекулярной динамики проводилось в присутствии краевых

дислокаций с векторами Бюргерса $\langle 100 \rangle$ и $1/2\langle 111 \rangle$ (такие дислокации являются типичными для ОЦК решетки). Отметим, что дислокации с векторами Бюргерса $\langle 100 \rangle$ наследуются при ОЦК – ГПУ переходе, оставаясь полными (нерасщепленными) [14], а с векторами Бюргерса $1/2\langle 111 \rangle$ расщепляются на частичные с образованием полосы дефекта упаковки, что усложняет картину перехода. Здесь мы подробно приведем результаты для дислокаций первого типа. Прямоугольный кристаллит в виде пластинки толщиной 12 атомных плоскостей вдоль оси Z (ось Z направлена вдоль линии дислокации, ось X – параллельно вектору Бюргерса) содержал около 10000 атомов; использовались периодические граничные условия по всем трем направлениям. Для обеспечения периодичности вдоль направлений X и Y в кристаллит вводилась пара дислокаций противоположного знака (диполь), которые повторялись в виде дислокаций изображения также и за границами кристаллита. Сохранение заданной температуры контролировалось по средней кинетической энергии атомов.

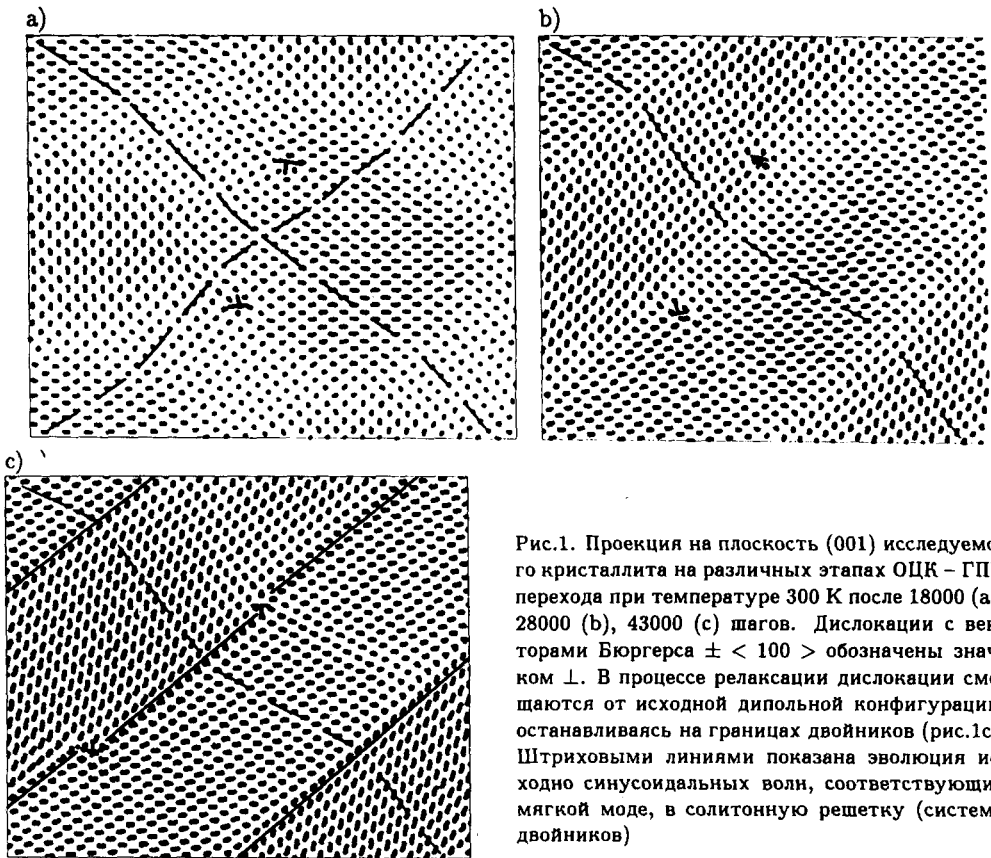


Рис.1. Проекция на плоскость (001) исследуемого кристаллита на различных этапах ОЦК – ГПУ перехода при температуре 300 К после 18000 (а), 28000 (б), 43000 (с) шагов. Дислокации с векторами Бюргерса $\pm \langle 100 \rangle$ обозначены знаком \perp . В процессе релаксации дислокации смещаются от исходной дипольной конфигурации, останавливаясь на границах двойников (рис.1с). Штриховыми линиями показана эволюция исходно синусоидальных волн, соответствующих мягкой моде, в солитонную решетку (систему двойников)

В качестве начальной конфигурации в кристаллите задавалась ОЦК структура. В Zr она является метастабильной при $T < 1136$ К, а истинному минимуму свободной энергии соответствует ГПУ решетка. Эта черта правильно описывается в рамках использованной нами модели межатомных взаимодействий. Несмотря на это, исходная конфигурация оставалась устойчивой при $T = 300$ К в течение всего, достаточно длительного, времени моделирования. В частности, кристаллит сохраняет структуру ОЦК фазы через 10^5 шагов (один шаг соответствует 10^{-15} с), в то

время как в присутствии дислокаций переход полностью завершается через 10^4 шагов. Это объясняется достаточно большой высотой барьера, разделяющего ОЦК и ГПУ фазы (см., например, вид потенциального рельефа для ОЦК – ГПУ перехода согласно микроскопическим расчетам для бария [15]; к сожалению, для циркония соответствующие расчеты не проводились, но можно думать, что вид рельефа в этих случаях качественно подобен). Таким образом, дислокации инициируют быстрое превращение переохлажденной метастабильной ОЦК фазы.

На рис.1 показаны стадии зарождения полос ГПУ фазы из ОЦК вблизи дислокаций при $T = 300$ К. Согласно общепринятым представлениям, кристаллогеометрия ОЦК – ГПУ перехода определяется деформацией Бюргерса, вовлекающей длинноволновую сдвиговую деформацию и коротковолновую деформацию (мода N_4^1) [15, 16]. Результаты проведенных расчетов позволяют описать процесс развития этого перехода во времени. Сначала наблюдается стадия развития неустойчивости длинноволновых (акустических) поперечных фононов с вектором $k \parallel \langle 110 \rangle$. Затем первоначально синусоидальные колебания (рис.1a) трансформируются в последовательность кинкоподобных возбуждений с достаточно резкими границами (рис.1b,c). Далее, после формирования последовательности доменных границ в течение очень малого времени развивается коротковолновая неустойчивость, которая определяет характер новой фазы именно как ГПУ (рис.1c). Это наглядно видно из результатов расчета радиальной функции распределения атомов (рис.2), на которой исчезают пики, соответствующие положению первых, вторых и третьих соседей в ОЦК решетке, и появляются аналогичные пики для ГПУ структуры.

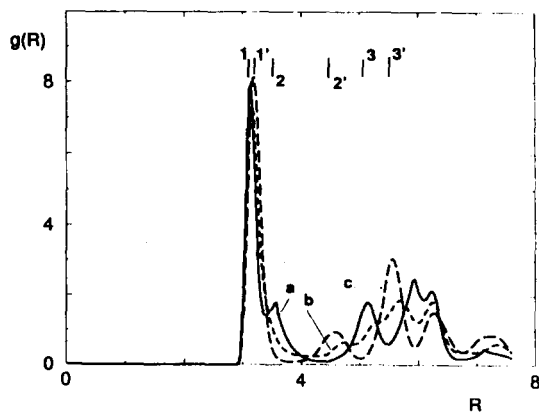


Рис. 2. Эволюция радиальной функции распределения в процессе ОЦК – ГПУ перехода. Кривые a, b, c соответствуют этапам превращения, показанным на рис. 1a, 1b, 1c, соответственно. Положения первых, вторых и третьих ближайших соседей в ОЦК структуре обозначены 1, 2, 3, в ГПУ структуре – 1', 2', 3', соответственно

Картина перехода, описанная выше, не диктуется дислокациями. Выполненные нами расчеты показывают, что в отсутствие дислокаций переход происходит по аналогичному сценарию и за сопоставимые времена, если поднять температуру до 1000 К. Следует подчеркнуть, что зарождение новой фазы начинается не с появления отдельных зародышей [8], а с развития фононной неустойчивости, как это предполагалось в [6]. Предпосылками появления этой неустойчивости являются, по-видимому, наличие мягкой ветви поперечных фононов в направлении $\langle 110 \rangle$ и сильные ангармонизмы потенциала для этой ветви в ОЦК Zr [17]. В силу этого, вопреки существующим общим представлениям о кинетике фазовых переходов первого рода [1, 2], новая фаза может возникать сразу в виде упорядоченной системы

двойников, при этом стадия роста одиночного зародыша вообще отсутствует. С точки зрения солитонного подхода в теории мартенситных переходов [9], формирование такой системы двойников естественно описывается как появление солитонной решетки в результате неустойчивости малоамплитудных фононов относительно само-модуляции (см. [6]). В других терминах это можно связать с минимизацией упругой энергии системы при разбиении на двойники [5]. Связь солитонного подхода с этими соображениями детально обсуждалась в [18]. Следует подчеркнуть, что хотя в наших расчетах весь кристаллит перешел в ГПУ фазу (что связано с его относительно небольшими размерами), выбор периодических граничных условий до некоторой степени имитирует "зажатость" выделений новой фазы в ОЦК матрице при протекании реального мартенситного превращения. Картина перехода могла бы измениться при использовании процедуры моделирования, имитирующей условия с постоянным давлением [19]. Такая процедура соответствует идеализированной картине кристалла без внутренних напряжений. Что касается степени общности полученных нами результатов, то можно думать, что по крайней мере начальные стадии развития неустойчивости акустических фононов являются универсальными при переходе из ОЦК в любые плотноупакованные структуры, так как все эти переходы связаны с "мягкостью" ОЦК решетки относительно сдвиговой деформации, осуществляемой фононом $\langle 110 \rangle$ с вектором поляризации $\langle \bar{1}10 \rangle$ [7]. В то же время заключительная стадия развития неустойчивости, связанная с фононом N_4' , специфична именно для перехода в ГПУ структуру. Было бы интересно проверить эти соображения моделированием перехода для других металлов.

В заключение сопоставим наши результаты с различными феноменологическими представлениями о роли дислокаций и других дефектов в кинетике мартенситных переходов [10, 20]. Авторы [10] подчеркивали важную роль "мягких" областей вблизи дефектов, в которых локальный модуль сдвига существенно меньше, чем в идеальном кристалле, или даже отрицателен. В [20] в качестве основного фактора рассматривалось изменение разности энергии двух фаз, то есть уменьшение высоты барьера в области вблизи дислокации, за счет упругих напряжений. Первая точка зрения безусловно лучше согласуется с продемонстрированной здесь "волновой" природой мартенситного перехода (фононная неустойчивость). Результаты наших расчетов показывают, что неустойчивость акустических фононов, приводящая в конечном счете к формированию системы двойниковых границ, развивается сначала вблизи дислокации в области, ориентированной под углом 45° к вектору Бюргерса. Эта область соответствует максимальной сдвиговой деформации и малой дилатации [21].

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории Эймса Департамента энергетики США Дж. Моррису и Д. Тернеру за предоставление программы молекулярной динамики и потенциалов межатомного взаимодействия циркония. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект #98-02-16219).

-
1. Я.Б.Зельдович, ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
 2. J.W.Cahn, Acta Metall. **5**, 168 (1957).
 3. В.Г.Вакс, Письма ЖЭТФ **63**, 471 (1996).
 4. К.Биндер, М.Кейлос, в сб. *Методы Монте-Карло в статистической физике*, под ред. К.Биндера, М.: Мир, 1982, с.247.

5. Г.В.Курдюмов, в сб. *Проблемы современной физики*, под ред. А.П.Александрова, Л.: Наука, 1980, с.396.
6. М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов, *ФММ* **64**, 629 (1987).
7. M.I.Katsnelson, I.I.Naumov, and A.V.Trefilov, *Phase Transitions* **B49**, 143 (1994).
8. А.Л.Ройтбурд, А.Г.Хачатурян, *ФММ* **30**, 1189 (1970).
9. J.A.Krumhansl, *Phase Transitions* **B65**, 109 (1998).
10. G.Guenin and P.F.Gobin, *Metall. Transactions* **A13**, 1127 (1982).
11. P.C.Clapp, *Physica* **D66**, 26 (1993).
12. P.Entel, K.Kadau, R.Meyer et al., *Phase Transitions* **B65**, 79 (1998); R.Meyer and P.Entel, *Comput. Mater. Sci.* **10**, 10 (1998).
13. J.R.Morris, Y.Y.Ye, K.M.Ho et al., *Phil. Mag.* **A72**, 751 (1995).
14. Г.Э.Брайнин, В.А.Лихачев, *Металлофизика* **4**, 50 (1982).
15. Y.Chen, K.M.Ho, and B.N.Harmon, *Phys. Rev.* **B37**, 283 (1988).
16. W.G.Burgers, *Physica* **1**, 561 (1934).
17. W.Petry, *Phase Transitions* **B31**, 119 (1991); Yu.N.Gornostyrev, M.I.Katsnelson, A.V.Trefilov et al., *Phys. Rev.* **B54**, 3286 (1996).
18. В.Норowitz, J.L.Murray, and J.A.Krumhansl, *Phys. Rev.* **B18**, 3549 (1978).
19. B.L.Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1375 (1995).
20. И.М.Дубровский, М.А.Кривоглаз, *ЖЭТФ* **77**, 1017 (1979).
21. Дж.Хирт, И.Лоте, *Теория дислокаций*, М.: Атомиздат, 1972.