

马氏体预相变的临界驱动力及非线性特征*

万见峰 王健农

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

陈锦松

(宝山钢铁股份有限公司炼钢厂, 上海 201900)

摘要 基于电子-声子相互作用计算了马氏体预相变的临界驱动力. 计算结果表明, 临界相变驱动力的大小和凝聚声子的能量处于同一数量级. 充分考虑这种相互作用和声子软化, 得到关于原子位相角的 double sine-Gordon 方程, 以此分析预相变的非线性特征, 并认为电子-声子耦合机制可作为预相变的形核机制.

关键词 马氏体预相变, 电子-声子相互作用, 临界驱动力, 非线性特征

中图法分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)06-0573-04

CRITICAL DRIVING FORCE AND NONLINEAR CHARACTERISTICS OF MARTENSITIC PRETRANSITION

WAN Jianfeng, WANG Jiannong

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

CHEN Jinsong

Steel-Making Plant, Baoshan Steel Co., Ltd., Shanghai 201900

Correspondent: WAN Jianfeng, lecturer, Tel: (021)62932050, E-mail: jfwan@sjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50301011)

Manuscript received 2004-09-01, in revised form 2005-01-04

ABSTRACT The critical driving force of martensitic pretransition has been calculated based on the Hamiltonian containing electron-phonon interaction. The calculated results shows that the values of the driving force is of the same level as that of the condensed phonon. Considered the electron-phonon interaction and the condensation of TA or LA phonon, the double sine-Gordon equation of atomic phase angle has been proposed to study the nonlinear characteristics of the pretransition and the electron-phonon coupling mechanism may be taken as its main mechanism.

KEY WORDS martensitic pretransition, electron-phonon interaction, critical driving force, nonlinear characteristic

马氏体预相变是相变中的一个重要现象. 在 NiTi-Fe, NiAl 和 Ni₂MnGa 合金中, 基于横向 $[\xi \xi 0]$ 声学声子 (TA) 异常, 多认为马氏体预相变与电子-TA 声子相互作用有密切关系^[1-4]. 在 Zr, Ti, Hf 和 Cu-Zn-Al 合金中常发生 bcc→hcp 马氏体相变, 相变过程中存在 ω 亚稳相, 对应 $[\xi \xi \xi]$ 纵向声学声子 LA 的软化^[5-10]. bcc→ ω 相变可认为是马氏体相变的预相变过程, 它是由电子-LA 声子相互作用驱动的, 这与其它 NiTi-Fe 等合金中的马氏体预相变是由电子-TA 声子相互作用驱动机制一致. 尽管认识到电-声子作用在相变中的重要性, 但尚未建立马氏体预相变与电-声子相互作用之间的定量

关系. 计算相变的临界驱动力是相变研究中的一个重要内容, 根据经典相变热力学可得到马氏体相变的驱动力、形核率, 这方面已建立完善的理论体系, 而计算马氏体预相变驱动力的工作目前尚未见报道.

马氏体预相变具有明显的非线性特征. Satija 等^[3] 利用电荷密度波理论得到了一个标准的 sine-Gordon 方程, 来解释 NiTi-Fe 合金预相变所形成的超点阵结构, 认为预相变作为一级相变是孤立子型振动激发所产生. Fuchizaki 和 Yamada^[4] 基于精确的 X 射线实验建立了一个表象模型, 认为预马氏体相是一个稳定态, 它自由地分布在母相中, 在 TA 声子异常时则成为马氏体相变的核胚, 提出核胚振动模型. Horovitz 等^[11] 基于实验观察建立了一个孤立子型的层错模型, 解释 ω 相的形成. Sanati 等^[12] 将声子振动幅度和应变作为序参量, 建立了 ω 相变的 Landau 模型, 根据变分原理得到相应序参量的孤立子解, 分析了 ω 相变的非线性行为. 模型中没有

* 国家自然科学基金资助项目 50301011

收到初稿日期: 2004-09-01, 收到修改稿日期: 2005-01-04

作者简介: 万见峰, 男, 1972 年生, 讲师, 博士

考虑两序参量之间的耦合作用, 而序参量的势函数是假定的, 故相变如何产生无法从此平均场理论中得到解释.

本研究从基本的电-声作用出发, 研究了马氏体预相变的临界驱动力以及相变中的非线性现象.

1 系统的 Hamiltonian^[13]

由于 NiTi-Fe, NiAl, Ni₂MnGa 和 Cu-Zn-Al 等合金中马氏体预相变主要与特定的 TA/LA 声子相关, 所以只考虑电子与此声子的相互作用. TA 声子与 LA 声子不同, 没有形变势, 电子与 TA 声子主要反映在 U 过程. 系统的 Hamiltonian 可表示为

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{el-ph}} \quad (1)$$

其中

$$H_{\text{el}} = \sum_k E_0 c_k^+ c_k = \sum_l E_0 c_l^+ c_l \quad (1a)$$

$$H_{\text{ph}} = \sum_q \hbar\omega_{\text{TA}} \left(a_q^+ a_q + \frac{1}{2} \right) \quad (1b)$$

式中, E_0 为电子的本征能级; c_k^+ 和 c_l^+ 为电子的产生算符; c_k 和 c_l 为电子的湮没算符; a_q^+ 和 a_q 分别为声子的产生和湮没算符; ω_{TA} 为横向声学声子的频率.

电子与 TA 声子相互作用的 $H_{\text{el-ph(TA)}}$ 为

$$H_{\text{el-ph(TA)}} = \sum_{q,k} M_{q+K_n} (a_q + a_{-q}^+) c_{k+q+K_n}^+ c_k \quad (1c)$$

电子与 LA 声子相互作用的 $H_{\text{el-ph(LA)}}$ 为

$$H_{\text{el-ph(LA)}} = \sum_{q,k} M_q (a_q + a_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k \quad (1d)$$

式中, $M_{q+K_n} = -i\sqrt{\frac{N\hbar}{2\omega_{\text{TA}}M_0}} V_{q+K_n} (\vec{e}_q \cdot \vec{K}_n)$, $M_q = -i\sqrt{\frac{N\hbar}{2\omega_{\text{LA}}M_0}} \frac{4\pi e^2}{q^2} (\vec{e}_q \cdot \vec{q})$. 其中, V_{q+K_n} 为电子与离子的有效作用势, ω_{LA} 为纵向声学声子频率, \vec{K}_n 为倒易点阵矢, \vec{q} 为声子波矢, M_0 为离子质量, N 为原胞中的离子数, \vec{e}_q 为 TA/LA 声子极化方向的单位矢量.

2 马氏体预相变的临界驱动力 $\Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$

为了得到 $\Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$, 作以下粗略的估计. 相变前、后, 体系的变化主要体现在电子能级的改变, 则电子的自能修正就是相变的驱动力, 即 $\Delta E(q_0) = \Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$. 对 H 做以下么正变换:

$$\bar{H} = \exp(-S) H \exp(S) \quad (2)$$

对 TA 声子

$$S(\text{TA}) = \sum_{q,l} \frac{M_{q+K_n}}{\hbar\omega_{\text{TA}}} \exp[i(\vec{q} + \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_l] (a_q^+ + a_{-q}) c_l^+ c_l \quad (2a)$$

对 LA 声子

$$S(\text{LA}) = \sum_{q,l} \frac{M_q}{\hbar\omega_{\text{LA}}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_l) (a_q^+ + a_{-q}) c_l^+ c_l \quad (2b)$$

以上各式中的下角标 l 为原子的格点位置, \vec{R}_l 为格点矢量. 变换后可得到电子-声子相互作用对电子本征能级 E_0 的修正.

对 TA 声子, 有

$$\Delta E(\text{TA}) = \sum_q \frac{|M_{q+K_n}|^2}{\hbar\omega_{\text{TA}}} \quad (3a)$$

对 LA 声子, 有

$$\Delta E(\text{LA}) = \sum_q \frac{|M_q|^2}{\hbar\omega_{\text{LA}}} \quad (3b)$$

3 马氏体预相变的非线性特征

设波矢为 \vec{q} 的声子对应的原子静态位移

$$u_l = u_0 \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}_l + \delta\theta) = u_0 \sin(\vartheta_l) \quad (4)$$

式中, $\vec{q} \cdot \vec{r}_l + \delta\theta = \vartheta_l$, ϑ_l 为 \vec{r}_l 位置处原子的位相角. 对不同的研究体系, \vec{q} 有不同的取值, 但 ϑ_l 总可写成: $\vartheta_l = 2m\pi + \theta_l$ (m 是整数). 将其代入式 (4), 则

$$u_l = u_0 \sin(\theta_l) \quad (5)$$

而单一声子与电子的 $H_{\text{el-ph}}$ 为

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_l u_l \cdot \left(\sum_j \Delta V_j \right) \approx A_1 \sum_l \sin(\theta_l) \quad (6)$$

此处将电-声作用近似表示为仅与原子位移相关的线性函数.

预相变的结果是形成了调制结构, 具体体现在不同格位上原子的位相不同. 采用平均场近似, 体系的自由能表示为

$$F = \sum_l A_1 \sin(\theta_l) + A_2 [\sin(\theta_l)]^2 + A_3 \left(\frac{\partial \theta_l}{\partial l} \right)^2 \quad (7)$$

式中, A_1 , A_2 和 A_3 均为参数. 上式等号右边第 1 项为电-声相互作用能, 第 2 项为声子凝聚后的原子切变能, 第 3 项为界面能. 根据变分原理, 当体系处于平衡状态时, 自由能一级微分为零, 即

$$\partial F / \partial \theta_l = 0 \quad (8)$$

故可得到

$$\frac{\partial^2 \theta_l}{\partial l^2} + \frac{A_1}{2A_3} \cos(\theta_l) - \frac{A_2}{A_3} \sin(2\theta_l) = 0 \quad (9)$$

以 $\theta_l - 90^\circ$ 代替式 (9) 中的 θ_l , 得到

$$\frac{\partial^2 \theta_l}{\partial l^2} + C_1 \sin(\theta_l) + C_2 \sin(2\theta_l) = 0 \quad (10)$$

式中, $C_1 = A_1/2A_3$, $C_2 = -A_2/A_3$. 上述方程为经典的 double sine-Gordon 方程^[14], 方程的解为

$$\theta_l = 4 \arctan[\lambda \cdot \exp(l - \gamma)] + 4 \arctan[\lambda \cdot \exp(l + \gamma)] \quad (11)$$

式中, λ 和 γ 为参数. 而预相变应变方向与声子波矢垂直, 其大小为

$$u_l = u_0 \sin\{4 \arctan[\lambda \cdot \exp(l - \gamma)] + 4 \arctan[\lambda \cdot \exp(l + \gamma)]\} \quad (12)$$

4 计算结果与分析

利用式 (3a), 估算了 Ni_2MnGa , NiTi-Fe 和 Ni_3Al 合金马氏体预相变的临界驱动力 (见表 1). 从表可见, 对 Ni_2MnGa 和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47}\text{Fe}_3$ 合金, 随着温度的降低, 声子能量减小; 而电子自能逐渐增加, 且受温度影响较大. Ni_2MnGa 合金随着温度从 400 K 降至 260 K, 其电子自由能 $\Delta E(q_0)$ 从 16.3 meV/atom 增至 172.2 meV/atom. 可见, 该合金温度降了 140 K, 电子自由能增加了 155.9 meV/atom. $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47}\text{Fe}_3$ 合金随着温度从 623 K 降至 293 K, 其电子自由能 $\Delta E(q_0)$ 从 1.4 meV/atom 增至 52.5 meV/atom. 可见, 该合金温度降了 330 K, 而电子自由能增加了 51.1 meV/atom. 温度变化时, 声子的波矢略有变化, 这主要是热胀冷缩造成

表 1 Ni_2MnGa , NiTi-Fe 和 Ni-Al 合金预相变的临界驱动力
Table 1 Critical driving forces of pretransition in Ni_2MnGa , $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47}\text{Fe}_3$ and $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ alloys

Alloy	T K	q_0/q_{\max}	$\hbar\omega_{\text{TA}}$ meV	$\Delta E(q_0)$ meV/atom	$\Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ meV/atom
Ni_2MnGa	260	≈ 0.33	≈ 0.8	172.2	≤ 172.2
	270		≈ 1.0	110.2	
	280		≈ 1.2	76.8	
	295		≈ 1.5	49.2	
	320		≈ 1.9	30.1	
	350		≈ 2.2	22.8	
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47}\text{Fe}_3$	400	≈ 2.6	≈ 2.6	16.3	
	293	≈ 0.33	≈ 0.8	52.5	≤ 52.5
	356		≈ 1.9	9.3	
	423		≈ 2.3	6.4	
	523		≈ 4.5	1.7	
$\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$	623	≈ 5.0	≈ 5.0	1.4	
	85	≈ 0.14	≈ 1.1	17.0	≤ 17.0
	150		≈ 1.5	9.1	
	290		≈ 2.0	5.1	

的, 此处不考虑它们的影响; 而声子的频率受温度的影响比较大. 由于软化声子在预相变中有重要的作用, 当声子波矢和体系一定, 有: $\Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}} \propto 1/\omega_{\text{TA}}^2$, 所以声子软化表明电-声作用加强, 为预相变提供了足够的能量. 三体系的预相变驱动力分别为 172.2, 52.5 和 17.0 meV/atom, 与声子的能量处于同一数量级^[1-4]. 利用式 (3b), 估算了金属 Zr, Ti 和 Cu-Zn-Al 合金 ω 预相变 (可将 ω 预相变归于马氏体预相变的研究范畴) 的临界驱动力 $\Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$, 列于表 2 中. 从表可见, 三体系的预相变驱动力均小于 100 meV/atom, 与声子的能量处于同一数量级^[5-10].

表 2 金属 Zr 和 Ti 以及 Cu-Zn-Al 合金 ω 预相变的临界驱动力

Table 2 Critical driving forces of pretransition of ω phase in Zr, Ti metals and Cu-Zn-Al alloy

Metal and alloy	q_0	T K	$\hbar\omega_{q_0}$ meV	$\Delta G^{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ meV/atom
Zr	(2/3)[111] _{LA}	1423	≈ 5.0	≈ 7.43
Ti	(2/3)[111] _{LA}	1293	≈ 10.0	≈ 2.92
Cu-Zn-Al	(2/3)[111] _{LA}	290	≈ 2.5	≈ 27.10

图 1a 为式 (11) 的示意图. 预马氏体相和母相对应不同的原子位相, 在界面处具有孤立子的特征. 电-声强耦合, 导致特定 TA/LA 声子的凝聚, 则在电子密度上出现电荷密度波, 在原子结构上出现调制, 在原子位置上出现应变起伏, 磁弹作用的根源就是电-声相互作用. 所以马氏体预相变是由电-声强相互作用所激发, 而电荷密度波、调制结构的形成、磁弹作用及应变起伏等均可用电声机制来解释.

图 1b 为式 (12) 的示意图. TA(LA) 声子的极化方向与波矢方向垂直 (平行), 所以应变是横向的 (纵向的), 重要的是界面处的应变有自协调的特征, 这与文献 [1] 中所观察到的反相畴界一致, 因为反相畴界两侧的应变反向.

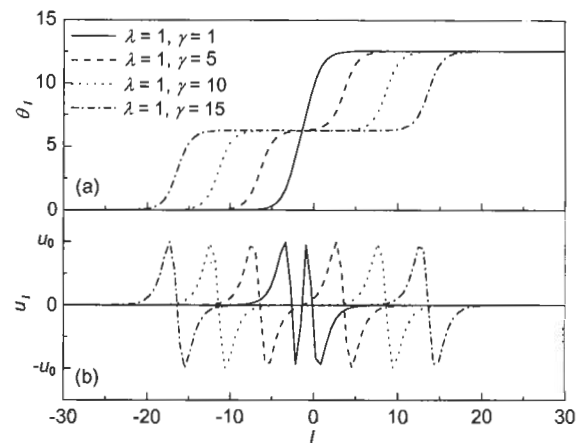


图 1 位相及应变与原子位置的关系

Fig.1 Phase (a) and strain (b) vs the atom position

参考文献

- [1] Zheludev A, Shapiro S M, Wochner P, Schwartz A, Wall M, Tanner L E. *Phys Rev*, 1995; 51B: 11310
- [2] Zheludev A, Shapiro S M, Wochner P, Tanner L E. *Phys Rev*, 1996; 54B: 15045
- [3] Satija S K, Shapiro S M, Salamon M B, Wayman C M. *Phys Rev*, 1984; 29B: 6031
- [4] Fuchizaki K, Yamada Y. *Phys Rev*, 1989; 40B: 4740
- [5] Stassis C, Zarestky J, Wakabayashi N. *Phys Rev Lett*, 1978; 41: 1726
- [6] Heiming A, Petry W, Trampenau J, Alba M, Herzig C, Schober H R, Vogl G. *Phys Rev*, 1991; 43B: 10948
- [7] Petry W, Flottmann T, Heiming A, Trampenau J, Alba M, Vogl G. *Phys Rev Lett*, 1988; 61: 722
- [8] Petry W, Heiming A, Trampenau J, Alba M, Herzig C, Schober H R, Vogl G. *Phys Rev*, 1991; 43B: 10933
- [9] Trampenau J, Heiming A, Petry W, Alba M, Herzig C, Miekeley W, Schober H R. *Phys Rev*, 1991; 43B: 10963
- [10] Guénin G, Jara D R, Morin M, Delaey L, Pynn R, Gobin P E. *J Phys Colloq*, 1982; 43(C4): 597
- [11] Horovitz B, Murray J L, Krumhansl J A. *Phys Rev*, 1978; 18B: 3549
- [12] Sanati M, Saxena A. *Physica*, 1998; 123D: 368
- [13] Huang K. *Solid State Physics*. Beijing: Higher Education Press, 2002: 512
(黄 昆. 固体物理. 北京: 高等教育出版社, 2002: 512)
- [14] Dodd R K, Eilbeck J C, Gibbon J D, Morris H C. *Solitons and Nonlinear Wave Equations*. London: Academic Press, 1984: 593