

# 研究固态相变中界面动力学的 一个新方法

张进修 李燮均

(物理学系)

## 摘 要

固态相变中相界面或畴界面的运动特征决定了相变系统的多方面宏观物性。界面的平均运动速度 $V$ 可用净驱动力 $\Delta G'$ (相变驱动力 $\Delta G$ 与界面运动时的临界起动力 $\Delta G_R$ 之差)的函数 $\varphi(\Delta G')$ 来描述, $V = \varphi(\Delta G - \Delta G_R)$ 。当有单向的外场(场强为 $\xi$ ,如电场、磁场、应力、温度梯度等)作用于相变系统使界面作单向运动时,叠加一交变场可使界面的单向运动叠加一交变运动。计算得出了动力学关系式 $\varphi(\Delta G')$ 与交变运动的能量损耗 $Q^{-1}$ 、测量频率 $\omega$ 、材料弹性模量 $\mu$ 、相转变率 $dF/d\xi$ 以及场强变化率 $d\xi/dt$ 间的关系式为

$$c \frac{d \ln \varphi(\Delta G')}{d \Delta G'} = Q^{-1} \omega / \mu \frac{dF}{d\xi} \frac{d\xi}{dt}$$

此处 $c$ 为与耦合系数有关的常数。上式右方均为实验可测知的物理量,因此通过适当的实验程序即可求解出界面动力学关系式 $V = \varphi(\Delta G - \Delta G_R)$ 以及其中的有关动力学参数。

本文讨论了这一方法在固态相变研究中的若干应用。

## 一、前 言

固态相变是固体物理中一个引人注目的重要领域。它不仅牵涉到不同结构相间的转化,而且还与相变过程中相界面的运动或相变产物中畴界面的运动特征密切相关。这些界面的移动产生了一些物理性能的变化,如铁磁、铁电体中的 $B_r$ 、 $H_c$ 、 $\mu_0$ 、 $P_c$ 、 $E_c$ 以及相变滞后、形状记忆效应等。因此,研究相变中界面运动的动力学规律,不但能了解材料性能的微观本质,而且能对改善材料性能、研制新型材料提供有用的信息<sup>(1)</sup>。

具有相界或畴界的固体在实际应用时往往都受到外场(电场、磁场、应力场或变化的温度场等)的作用,因此将有广义力作用于界面并使它在力的方向上运动。像晶体中位错(线缺陷)一样,固体中的界面(面缺陷)在运动时也受到粘滞阻力的作用,当驱动力与阻力达到平衡时,界面以某一确定的速度运动。由于界面在驱动力作用下达到其稳态速度所需的时间很短,因此,像固体在粘滞流体中的运动一样,位错动力学和界面动力学主要就是研究作用在位错或界面上的驱动力与其稳态平均运动速度间关系的问

本文1984年8月收到

题<sup>(2)</sup>。但以往关于界面动力学的研究没有考虑到固体中的运动界面和粘滞流体中运动固体间的差别,亦即没有考虑由于固体中界面间的相互作用对运动界面的影响,因此,所得结果与粘滞流体中固体的运动类似,界面运动速度正比于驱动力<sup>(2)</sup>。这意味着只要存在驱动力,界面速度 $V$ 就不为零,这是与实验结果不符的。实验表明,只有当驱动力 $\Delta G$ 增加到某一临界值 $\Delta G_R$ 后,界面才能运动;且在 $\Delta G$ 增加的过程中, $V$ 不一定总是增大,它有时可能减小甚至还可能等于零<sup>(3)</sup>。这说明 $V$ 不但与 $\Delta G$ 有关,而且还与界面的分布状态以及界面间交互作用有关;亦即存在一个与界面分布有关的临界阻力 $\Delta G_R$ ,它既作用在静止界面上,也作用在运动界面上。界面分布改变时, $\Delta G_R$ 随之变化,只有当 $\Delta G > \Delta G_R$ 时,界面速度 $V$ 才不为零。因此,我们可假设界面的运动速度依赖于净驱动力 $\Delta G' = \Delta G - \Delta G_R$ ,而界面的平均速度 $V$ (试样中各界面速度在时刻 $t$ 的平均或某界面在某段时间的平均)是净驱动力 $\Delta G'$ 的函数,可写为 $V = \varphi(\Delta G - \Delta G_R)$ ,称为界面动力学关系。

显然,与界面运动有关的物性都将与界面的动力学关系式以及其中的各项参数密切相关。但由于上述的原因,到目前为止,文献中未曾报导过测量或计算界面运动时所需克服的临界启动阻力 $\Delta G_R$ 的方法。本文的目的就是提供一个测量固态相变中界面动力学关系式以及 $\Delta G_R$ 等有关参数的方法并讨论它的可能应用。

## 二、研究界面动力学的能量损耗法

在一个单向运动的客体(如界面、位错等)上叠加一个简谐变化的运动速度,即 $V = V_0 + V'_0 \sin \omega t$ 时,可通过“滤波”的方法将简谐部分分离出来并测定它的衰减,由这一衰减值的大小即可计算客体在运动过程中所受的阻力以及其动力学关系<sup>(4)</sup>。这一简谐运动可由交变的电场、磁场或机械振动的力场来提供;采用何种外场,取决于界面运动与外场耦合的灵敏度以及测量的方便。例如,对铁电畴界,采用交变电场或力场;铁磁畴界、超导体中的量子涡旋线——交变磁场或力场;相界面、马氏体畴、公度错等——交变的力场。当采用交变电场或由交变电流来提供交变磁场时,可由电压与电流间相角或 $Q$ 值来测定界面简谐运动部分的能量损耗;当采用交变应力场时就可直接测量试样的内耗值 $Q^{-1}$ 。求得了能量损耗和相转变速率 $dF/d\xi$ ( $F$ 为相转变量或畴转变量, $\xi$ 为外场的场强)、 $dF/dt$ 等的关系后,就可计算出 $V = \varphi(\Delta G')$ 的动力学关系式。下面以变温马氏体相变(一级相变)为例,给出一个简短的计算结果。

变温马氏体相变是当相变系统降温至母相和马氏体相的自由能相等的温度 $T_0$ 以下的温度之后才进行的,此时相变驱动力就是两相单位体积的化学自由能差 $\Delta G$ 。假定相界面的平均运动速度 $V$ 与净驱动力 $\Delta G' = \Delta G - \Delta G_R$ 间存在函数关系 $V = \varphi(\Delta G')$ ,此处的平均速度是指对试样中各界面速度在某一时刻的平均或某一界面在某一时间间隔内的平均。

当存在外加交变应力 $\tau' = \tau'_0 \sin \omega t$ 时,只要交变运动的周期远大于界面加速到它的平均速度所需的时间,就可得

$$\begin{aligned}
 V &= \varphi(\Delta G' + n\tau') \simeq \varphi(\Delta G') + \frac{d\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} n\tau' \\
 &= V_0 + \frac{d\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} n\tau' \quad (1)
 \end{aligned}$$

此处 $n$ 为耦合系数,  $V_0$ 为净驱动力 $\Delta G'$ 作用下界面的平均单向运动速度。假定 $t$ 时刻存在的相界总面积为 $A$ , 则 $AV_0 = dF/dt$ ,  $F$ 为马氏体所占体积分数。振动一周所消耗的能量 $\Delta W$ 以及试样的内耗 $Q^{-1}$ 分别为

$$\begin{aligned}
 \Delta W &= \int_0^{\dot{T}} An\tau' \left( V_0 + n\tau' \frac{d\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} \right) dt = \pi n^2 \frac{d\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} \tau_0'^2 A/\omega \\
 &= \frac{d\ln\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} n^2 AV \pi \tau_0'^2 / \omega \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \frac{n^2}{2} \left[ \frac{d\ln\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} \right] \mu AV / \omega \quad (3)$$

此处 $W$ 为总振动能,  $\mu$ 为与振动模式有关的弹性模量。令 $c = n^2/2$ , 对变温和等温过程分别可得

$$Q^{-1} = c \frac{d\ln\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} \mu \frac{dF}{dT} \dot{T} / \omega \quad (\text{变温}) \quad (4)$$

$$Q^{-1} = c \frac{d\ln\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} \mu \frac{dF}{dt} / \omega \quad (\text{等温}) \quad (5)$$

由于 $dF/dT-T$ 曲线或 $dF/dt-t$ 曲线一般都存在极大值, 所以变温和等温过程中 $Q^{-1}$ 都有极大值出现。但由于 $d\ln\varphi(\Delta G')/d\Delta G'$ 中的参数以及 $\mu$ 、 $\omega$ (软模)等亦随 $T$ 或 $t$ 而变化, 所以 $Q^{-1}-T$ 、 $Q^{-1}-t$ 曲线的形状和 $dF/dT-T$ 或 $dF/dt-t$ 曲线的形状不尽相同。

(4)式给出的是一种Maxwell型粘弹性内耗, 它有下列三个特点: 1, 在我们所用的低频范围内, 峰高与 $\dot{T}/\omega$ 有正变关系; 2, 内耗与测量振幅无关; 3, 一旦 $\dot{T} = 0$ , 即变温相变停止进行, 相界面的平均速度为零, 相变过程中的特征内耗立即消失。这些结果与文献中变温相变过程中的低频内耗数据<sup>[6-7]</sup>以及我们新近所得的结果符合得很好。

将(4)式改写为

$$\Phi(\Delta G') = c \frac{d\ln\varphi(\Delta G')}{d\Delta G'} = Q^{-1}\omega/\mu \frac{dF}{dT} \dot{T} \quad (6)$$

上式右方均为实验可测知的物理量, 因此, 通过适当的实验程序, 由所得数据即可求解出界面动力学关系式 $V = \varphi(\Delta G - \Delta G_R)$ 以及其中的热力学和动力学参数(包括临界启动阻力 $\Delta G_R$ )。因此, 这一方法可用来研究相变中界面(包括相界和畴界)的动力学行为以及它与宏观物性的联系。这将为研究相变系统宏观物性的微观本质以及微观理论的进一步发展提供有用的信息。

### 三、与实验结果的比较和应用

1. 文献中已报导过的若干变温转变的结果虽然定性地与(4)式相符<sup>[6-7]</sup>, 但由于

没有系统的 $dF/dT$ 数据,因此不能由(6)式来计算界面运动的动力学关系式。新近,我们以不同的升温速度 $T$ 测量了TiNi合金在马氏体相变过程中(张进修、罗来中,1984)以及 $Fe_{40}Ni_{40}P_{10}B_{10}$ 非晶合金在升温晶化不可逆转过程中(林德明等,1984)的电阻、模量以及低频内耗的变化。由电阻的变化可求得 $dF/dT$ ,因此可由这些实验数据计算出界面的动力学关系。对于Ti—50.3at%Ni合金中的马氏体(B19结构)/母相(B2结构)相界面以及上述FeNiPB非晶合金中的非晶/晶态界面,其动力学关系式均为

$$V = V_0 \exp\{-\Delta G^*/(\Delta G - \Delta G_R)\} \quad (7)$$

其中的 $V_0$ 为界面运动的极限速度, $\Delta G^*$ 是界面以 $V_0/c$ 的速度运动时所需的有效驱动力, $\Delta G_R$ 则是界面运动的临界起动力。对于上述TiNi合金马氏体→母相转变内耗峰温( $\sim 90^\circ\text{C}$ )处的 $\Delta G_R \approx 0.028\Delta H = 10\text{Cal/mol}$ ( $\Delta H$ 为相变时焓差);对于上述FeNiPB非晶合金,晶化内耗峰温( $\sim 380^\circ\text{C}$ )处的 $\Delta G_R \approx 0.06\Delta H = 30\text{Cal/mol}$ 。

### 2. 应力诱导相变中的界面运动

当应力能诱导产生可逆相变时,系统的自由能差 $\Delta G = \Delta G^\circ + (\sigma - \sigma_c)\epsilon^{(8)}$ ,此处 $\Delta G$ 为无应力时两相自由能差, $\sigma_c$ 为两相平衡应力, $\epsilon$ 为相变产生的应变。将(4)式用于应力诱导相变时应改写为

$$Q^{-1} = C' \frac{d \ln \varphi(\Delta G')}{d \Delta G'} - \mu \frac{dF}{d\sigma} \dot{\sigma} / \omega \quad (8)$$

或

$$Q^{-1} = C' \frac{d \ln \varphi(\Delta G')}{d \Delta G'} - \mu \frac{dF}{d\epsilon} \dot{\epsilon} / \omega \quad (8a)$$

我们已在超弹性态的Ti—51at%Ni合金中观测到了应力诱导的I相(无公度相,畸变的B2结构)/C相(公度相,菱形结构)转变,并在应力诱导相变过程中同时测量了 $\sigma - \epsilon$ 、 $Q^{-1} - \epsilon$ 、 $\Delta\rho/\rho$ (电阻)— $\epsilon$ 以及 $M/M_0$ (模量)— $\epsilon$ 曲线,所得内耗结果与(8)式预期的相符。讨论了由这些结果计算I/C相界面运动动力学关系式的可能性(张进修、李江宏,1984)。

### 3. 铁磁体中的运动磁畴壁

当以一定的速率 $\dot{H}$ 增大磁化场强度 $H$ 时,铁磁体的磁化曲线的起始部分(约占饱和磁感应强度 $B_{\max}$ 的70—80%)都是由于磁畴壁的可逆或不可逆运动来实现的。由于磁场强度保持恒定时磁畴壁的运动很快停止,因此畴壁的运动是一个类似于变温相变的变场强过程并因而满足推导(4)式时的各项条件,不过其具体形式应改写为

$$Q^{-1} = c' \frac{d \ln \varphi(\Delta G')}{d \Delta G'} - \mu \frac{dF}{dH} \dot{H} / \omega, \quad (9)$$

此处 $F$ 为畴转变量,且 $dF/dH = c'' dB/dH$ ( $c''$ 为依赖于结构的系数)。因此,在以不同的 $\dot{H}$ 增大 $H$ 的过程中,测量了试样的 $Q^{-1} - H$ 以及 $dB/dH - H$ 曲线之后,即可由(9)式解出磁畴壁的运动动力学关系式。新近我们已在99.9%纯Ni中观测到运动磁畴壁所引起的这一Maxwell型内耗峰。如(9)式的预期的那样, $Q^{-1}$ 峰高正变于 $\dot{H}/\omega$ ;内耗无振幅效应;当 $\dot{H}$ 突然由某一既定值改变至零时,运动磁畴壁引起的特征内耗立即消失(张进修等,1984)。当冷加工引入位错时,由于畴壁与位错的交互作用使畴壁运动时所遇阻力增

大, 因此内耗峰移至更大的磁场处且内耗峰的高度大为降低(林洁青等)。这些结果可用来计算磁畴壁的运动动力学以及畴壁阻力与宏观性能的关系, 它将能获得目前尚不能用其他方法测得的畴壁运动阻力等的重要信息。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 冯端, 物理, 1984, 3, 1.  
 〔2〕 T. H. O'Dell, *Ferromagnetodynamics, The dynamics of magnetic bubbles, domains and domain walls*, Macmillan (1981), Chapt., 1--2.  
 〔3〕 徐祖耀, 马氏体相变和马氏体, 第四章, 科学出版社, 1980.  
 〔4〕 张进修, 中山大学学报(自然科学版), 1982, 3, 1; *J de Physique*, 42 (1981), C5-399.  
 〔5〕 王业宁等, 南京大学学报(自然科学版), 7 (1963), 3; 高等学校自然科学学报(物理学版), 1965, 试刊第五期, 352.  
 〔6〕 O. Mercier et al., *Acta Met.*, 27 (1979), 1467.  
 〔7〕 夏伍戎、水嘉鹏、王子孝、周如松, 武汉大学学报(自然科学版), 1983, 3, 41.  
 〔8〕 F. Wollants et al., *Zeit. Metallkde.*, 70 (1979), 113.

## A New Method for Interface Dynamic Investigation in Solid State Phase Transformations

Zhang Jinxiu      Li Xiejun

### Abstract

There are two forces, phase transition driving force  $\Delta G$  and resistant force, exerting on the moving interface in the process of solid state phase transformation (SSPT). The interface moves when the driving force  $\Delta G$  reaches a critical value  $\Delta G_R$  to overcome the resistant force. It is reasonable to postulate the average velocity of moving  $\Delta G' = \Delta G - \Delta G_R$ , i. e.  $V = \varphi(\Delta G - \Delta G_R) = \varphi(\Delta G')$ . Starting from the elementary consideration of solid state transition theory and internal friction theory, the relation between interface dynamic function  $V = \varphi(\Delta G')$  and some physical parameters was obtained as

$$c \frac{d \ln \varphi(\Delta G')}{d \Delta G'} = Q^{-1} \omega / \mu \frac{dF}{d\xi} \frac{d\xi}{dt}$$

where  $c$  is a coupling coefficient,  $Q^{-1}$  is the internal friction in the process of SSPT,  $\omega$  is the frequency of vibration of the specimen in the internal friction measurement process,  $\mu$  is modulus,  $\frac{dF}{d\xi}$  is transformation rate and  $\frac{d\xi}{dt}$  is the varying rate of the acting field. All the parameters in the right side are measurable. So, it is possible to drive the dynamic function  $V = \varphi(\Delta G - \Delta G_R)$  from experimental data.

The possible applications of this method to the investigation of SSPT were discussed and some application examples were listed.