

PACS: 05.45.Pq, 05.70.Ln, 05.10.-a, 64.70.Kb, 75.50.Ce

Л.С. Метлов<sup>1,2</sup>

## ФЛУКТУАЦИОННЫЕ И ШУМОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2019 года

*С единных позиций рассмотрены проявления флуктуационных и шумовых эффектов в металлах и сплавах, подвергнутых мегапластической деформации (МПД), а также в материалах с эффектом памяти формы при структурных и магнитных фазовых переходах. Численные расчеты проведены на основании уравнений типа Ланжевена, которые образуются путем добавления случайных источников в регулярные уравнения неравновесной эволюционной термодинамики или в эволюционные уравнения Ландау–Халатникова. На базе этих уравнений построена модель формирования двухмодового по размерам границ зерен строения металлов, подвергнутых МПД, а также развит статистический вариант неравновесной эволюционной термодинамики. Установлено, что при условии более низкой температуры мартенситного перехода по сравнению с температурой Кюри в области данного перехода возможны флуктуационные переходы между различными близкими по энергии структурными состояниями, которые сопровождаются скачкообразным изменением направления магнитного момента.*

**Ключевые слова:** магнитные и структурные фазовые переходы, динамические и релаксационные уравнения, уравнение Ланжевена, акустический импульс

### 1. Введение

Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау до настоящего времени не потеряла своей актуальности и очень часто используется, например в теории фазовых полей [1–3]. Кроме того, ее идеи наряду с принципами неравновесной термодинамики были применены для разработки нового подхода при описании эволюции дефектных подсистем твердого тела в процессах МПД [4–6]. В настоящее время имеются многочисленные попытки исследования влияния на свойства и склонность к фазовым переходам материалов, подвергнутых МПД [7–10]. В то же время теория, которая должна сочетать в себе описание фазовых переходов на языке параметров порядка и эволюцию дефектных подсистем на языке плотности дефектов, еще только делает свои первые шаги и требует дальнейшего развития [11–15].

Метод неравновесной эволюционной термодинамики первоначально предназначался для описания эволюции структурных дефектов в поликристалли-

ческих металлах при обработке их методами МПД [4–6,16–20]. Позже он был применен для описания эффектов *stick-slip* в сверхтонких смазках [21] и процессов, протекающих при МПД в аморфных сплавах и соединениях [22,23].

Неравенство Гиббса (основное неравенство термодинамики) объединяет в себе первый и второй законы термодинамики. В случае равновесных процессов оно переходит в уравнение Гиббса (основное уравнение термодинамики). При малом отклонении от термодинамического равновесия в больших по размеру системах равновесие в локальной области наступает быстрее, чем во всей системе. Поэтому в локальных областях можно пользоваться уравнением Гиббса и соотношениями равновесной термодинамики – принцип локального равновесия. На этом принципе основывается практически вся современная теория самоорганизации [24].

В процессах же МПД плотность дефектов увеличивается на порядки, поэтому система даже локально находится в сильнонеравновесном состоянии. В этом случае необходимо возвращаться к неравенству Гиббса, что делает неприменимым использование формул равновесной термодинамики, которые являются следствием равенства Гиббса. Однако ситуацию можно «спасти», если ввести новые дополнительные термодинамические переменные, такие как переменные внутреннего состояния [25,26], параметры порядка [27] или плотности структурных дефектов [6]. При этом в неравенстве Гиббса в силу закона сохранения энергии на внутренних степенях свободы можно исключить дублирующие вклады и превратить неравенство в равенство, т.е. в некоторое новое модифицированное уравнение Гиббса [6].

Следует отметить, что попытки модифицировать уравнение Гиббса путем добавления в неравенство Гиббса некоторых компенсирующих слагаемых предпринимались и ранее [28,29], но они носили чисто формальный характер и не использовали закон сохранения (преобразования) энергии на внутренних степенях свободы. Так, например, в работе P. Van [29] утверждается, что напряжения можно вычислять как производную от термодинамического потенциала по полной деформации (включая упругую и неупругую или пластическую части), в то время как очевидно, что для неупругих деформаций напряжения релаксированы, т.е. потеряны, и эти деформации не могут быть причиной напряжений (см. критику в [4]).

Модифицированное уравнение Гиббса позволяет вместо локально-равновесного состояния ввести понятие основного локального неравновесного состояния [30]. Это, в свою очередь, дает возможность распространить идеи самоорганизации на сильнонеравновесные процессы. При этом классические термодинамические переменные вычисляются по формулам равновесной термодинамики, а дополнительные переменные – по эволюционным уравнениям типа уравнений Ландау–Халатникова или Гинзбурга–Ландау, заимствованным из теории фазовых переходов.

## 2. Шумовые флуктуации при МПД металлов и сплавов

### 2.1. Стандартный вариант неравновесной эволюционной термодинамики

Внутреннюю энергию двухдефектной модели металла, подвергнутого МПД, с учетом неоднородности можно задать в виде полиномиальной зависимости [6,16]:

$$u(h_D, h_g) = u_0 + \sum_{l=D,g} \left( c_l (\nabla h_l)^2 + \varphi_{0l} h_l - \frac{1}{2} \varphi_{1l} h_l^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2l} h_l^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3l} h_l^4 \right) + \varphi_{gD} h_g h_D, \quad (2.1)$$

где  $h$  – плотность дефектов;  $u_0$ ,  $c_l$ ,  $\varphi_{kl}$ ,  $\varphi_{gD}$  – некоторые коэффициенты, в общем случае зависящие от упругой части тензора напряжений  $\varepsilon_{ij}^e$ :

$$\varphi_{0l} = \varphi_{0l}^* + g_l \varepsilon_{ii}^e + \left( \frac{1}{2} \bar{\lambda}_l (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu}_l (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right), \quad (2.2)$$

$$\varphi_{1l} = \varphi_{1l}^* - 2e_l \varepsilon_{ii}^e,$$

где  $\varphi_{0l}^*$ ,  $\varphi_{1l}^*$ ,  $g_l$ ,  $\bar{\lambda}_l$ ,  $\bar{\mu}_l$  и  $e_l$  – феноменологические параметры модели. Индексы  $D$  и  $g$  относятся к дислокациям и границам зерен соответственно. Для случая однородной задачи  $c_l = 0$  [6].

Система эволюционных уравнений следует из принципа максимума термодинамического потенциала эффективной внутренней энергии [6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_D}{\partial t} &= \gamma_D \left( c_D \Delta h_D + \varphi_{0D} - \varphi_{1D} h_D + \varphi_{gD} h_g \right) + f_D, \\ \frac{\partial h_g}{\partial t} &= \gamma_g \left( c_g \Delta h_g + \varphi_{0g} - \varphi_{1g} h_g + \varphi_{2g} h_g^2 - \varphi_{3g} h_g^3 + \varphi_{gD} h_D \right) + f_g, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где  $\gamma_D$ ,  $\gamma_g$  – кинетические коэффициенты. Кроме того, для общности в правую часть добавлены случайные источники плотности дефектов  $f_D$  и  $f_g$ , которые моделируют влияние либо тепловых флуктуаций, либо шумов. Здесь они будут выбираться в форме некоррелированного «белого шума».

Уравнения (2.3) представляют собой уравнения диффузионного типа с источниками и стоками. В таких системах возможны процессы самоорганизации [31]. С другой стороны, положительные значения коэффициентов диффузии  $c_l$  означают стремление дефектов равномерно распределиться в объеме материалов (однородная деформация), в то время как их отрицательные значения указывают на концентрацию дефектов в объеме или на плоскости (локализация деформации). Смена знака коэффициента диффузии с положительного на отрицательный означает возникновение локализации деформации, которая предшествует разрушению материала при сверхпластической деформации [32–34] или при испытании на разрыв [35].

Например, в случае сверхпластичности коэффициент  $c$  может иметь структуру

$$c = A(m - 0.4), \quad (2.4)$$

где  $m$  – коэффициент скоростной чувствительности, зависящий от текущей плотности структурных дефектов и от параметров задачи [36]. При такой зависимости, если коэффициент скоростной чувствительности удовлетворяет критерию сверхпластичности  $m \geq 0.4$ , то коэффициент  $c$  положителен и материал деформируется однородно. В противном случае инициируется локализация деформации и материал разрушается, а величина пластической деформации, достигнутая до разрыва, будет мерой сверхпластичности того или иного материала.

Важной особенностью системы уравнений (2.3) является зависимость эволюции плотности структурных дефектов от упругих деформаций (или от напряжений) через определения (2.2) коэффициентов разложения внутренней энергии (2.1) как от управляющего параметра. Такая формулировка предполагает возможность задавать этот параметр в процессе обработки материала, в то время как в реальности способы управления им отсутствуют (необходимы установки с регулирующими обратными связями). Скорее всего материал деформируется с постоянной скоростью, а напряжения изменяются в течение времени обработки, в том числе вследствие упрочнения материала.

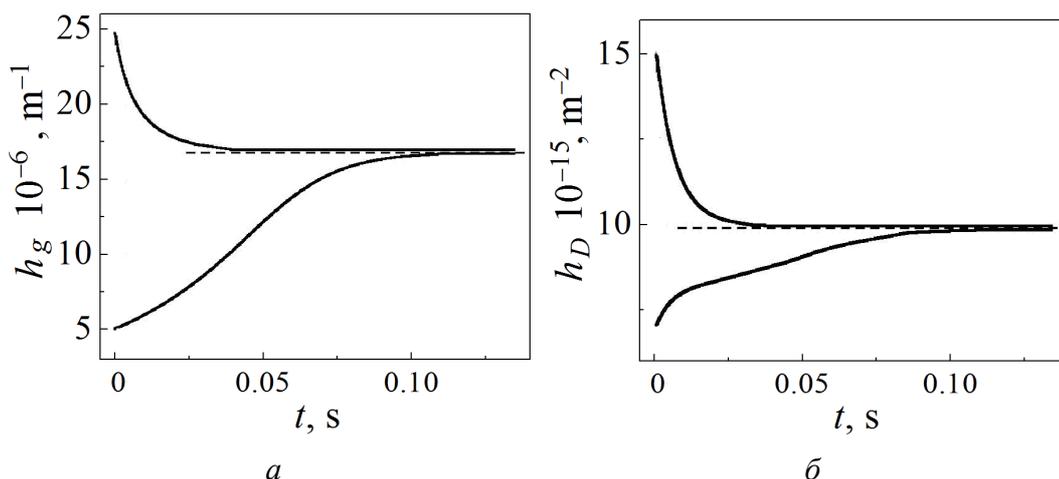
При низких скоростях деформирования можно полагать, что текущие напряжения (или упругие деформации) равны пределу пластического течения, и в качестве дополнительного уравнения использовать соотношение Тейлора в форме [6]:

$$\varepsilon^e = \alpha b \sqrt{h_D}, \quad (2.5)$$

где  $\varepsilon^e$  – главные сдвиговые упругие деформации,  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности,  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $h_D$  – плотность дислокаций. При наличии проскальзывания по границам зерен соотношение (2.5) может быть усложнено (см., напр., соотношение (22) в работе [6]).

Соотношение (2.5), с одной стороны, устанавливает взаимосвязь между физическим свойством материала (пределом пластического течения  $\varepsilon^e$ ) и структурным параметром (плотностью структурных дефектов  $h_D$ ), а с другой – обратную связь в системе уравнений (2.2), в результате чего расширенная система (2.2), (2.3), (2.5) приобретает синергетические свойства. Это в корне изменяет характер поведения системы, так как фактически зависимость внутренней энергии от плотностей дефектов имеет более сложный вид, чем декларированная целочисленно-степенная зависимость (2.1). Более медленная зависимость от плотности дефектов коэффициентов (2.2) меняет профиль внутренней энергии (2.1) в процессе эволюции системы. В результате могут изменяться положения экстремумов внутренней энергии и их количество, что может привести к переходам из одного устойчивого состояния в другое, из состояния с более крупным зерном – в состояние с более мелким зерном по сценарию фазового перехода.

Важной особенностью соотношений и систем уравнений (2.1)–(2.5) является наличие стационарных состояний, которые устанавливаются в результате самосогласованной эволюции плотности структурных дефектов (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Выход на стационарное состояние из различных начальных значений: *a* – плотности границ зерен, *б* – плотности дислокаций. Штриховые линии соответствуют стационарным значениям, параметры модели приведены в работе [6]

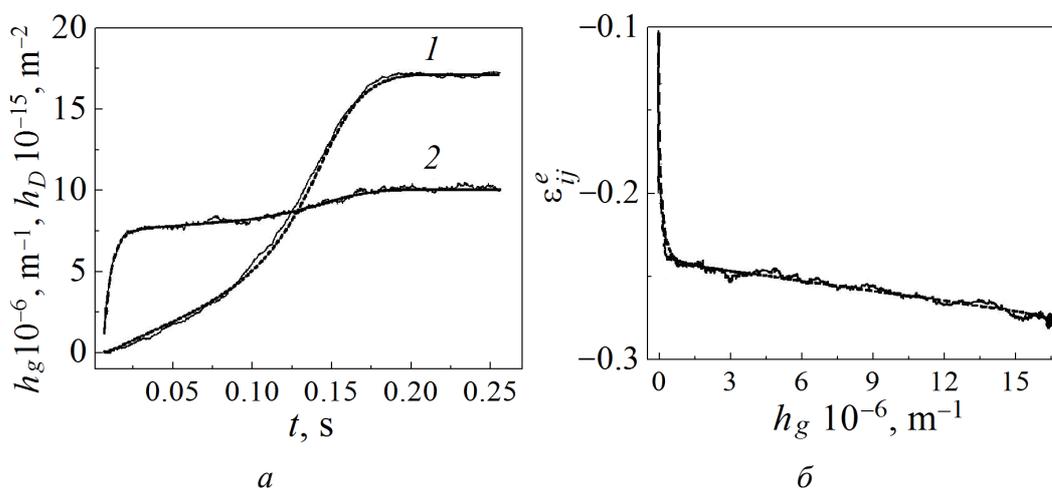
Если МПД подвергается крупнозернистый материал (низкие плотности границ зерен, рис. 2.1,*a*), то в процессе эволюции плотность границ зерен возрастает (измельчение зерен) и при больших временах достигает своего стационарного значения. Дальнейшее измельчение зерна в данных условиях уже не возможно. Если каким-либо способом (например, с помощью по-атомной сборки) приготовить материал с размером зерна ниже стационарного значения и подвергнуть его МПД, то процессы пойдут в противоположном направлении, т.е. зерно, наоборот, будет становиться более крупным [23].

Новым по сравнению с известными вариантами неравновесной эволюционной термодинамики [3–6, 16–23, 30, 36] является дополнение правых частей эволюционных уравнений (2.3) случайными источниками и стоками плотности дефектов  $f_D$  и  $f_g$ . Происхождение этих источников может иметь самую различную природу, например природу тепловых флуктуаций. Однако последние важны лишь в локальных областях или для малых систем в «одно-доменном» состоянии при условии существенного снижения потенциальных барьеров между устойчивыми состояниями, например в области критических температур [37–41]. Кроме того, они могут быть связаны с источниками акустической эмиссии при генерации структурных дефектов как результат низкочастотных переходных процессов [4].

Другим механизмом возникновения таких флуктуаций могут быть пространственные неоднородности в распределении структурных дефектов и неравномерность эволюции системы под действием внешних воздействий в различных локальных областях системы. В последнем случае в какой-то момент времени за счет различных локальных условий одни области системы будут эволюционировать быстрее и в них будет производиться большее количество дефектов, потом ситуация может измениться. В результате плотность структурных дефектов способна сильно отличаться в различных об-

ластях системы от среднего значения, что можно ассоциировать с флуктуациями плотности дефектов большого масштаба.

Вопрос о том, допустимо ли в принципе совмещать медленную эволюцию системы и быстро изменяющиеся флуктуации, решается положительно. Действительно, такая эволюция задается системой дифференциальных уравнений (2.3) без учета случайных функций  $f_D$  и  $f_g$  при определенных произвольно выбранных начальных условиях в виде начальных значений плотностей дислокаций и границ зерен. Поскольку начальные условия задаются независимо относительно дифференциальной части уравнений (2.3), расчет эволюции на каждом временном шаге между временными дискретами осуществляется в форме гладкого решения. В начале следующего шага в качестве начального условия используем достигнутое к этому моменту гладкое решение, к которому добавляются случайные значения плотностей дефектов.



**Рис. 2.2.** Закономерности дефектообразования во время МПД: *a* – кинетика дефектов (1 – плотность границ зерен, 2 – плотность дислокаций); *б* – закон упрочнения. Набор параметров модели и гладкие кривые соответствуют таковым в работе [6]

Наложение слабых флуктуаций плотности дефектов дислокаций и границ зерен в форме «белого шума» приводит к их проявлению на эволюционных кривых (рис. 2.2). При этом общий характер эволюции не меняется.

### 2.2. Двухмодовые по размерам зерен распределения

Параметры модели на рис. 2.2 [6] таковы, что внутренняя энергия (2.1) имеет лишь один максимум. Как важный частный случай параметры модели могут быть таковыми, что в процессе эволюции может сформироваться профиль внутренней энергии с двумя максимумами (устойчивыми состояниями), разделенными неглубокой потенциальной ямой (по сути, барьером). В данном случае между этими двумя устойчивыми состояниями возможны флуктуационные переходы. Если система имеет малый размер и флуктуирует однородно, то время пребывания в одном или другом устойчивом

состоянии зависит от соотношения высот этих максимумов относительно минимума внутренней энергии (рис. 2.3).

Если система большая, то, строго говоря, в разложении внутренней энергии необходимо учитывать неоднородные члены с коэффициентами  $c_D$  и  $c_g$ . Однако качественно допустимо также ограничиться однородным случаем, полагая, что количество областей в большой системе, находящихся в одном из устойчивых состояний, пропорционально времени нахождения в таком состоянии системы с малым размером. В этом случае в системе будет формироваться двухмодовое распределение по размерам зерен, которое часто наблюдается в реальном эксперименте [42–46]. Иными словами, здесь предполагается, что усреднения по времени и пространству (ансамблю) эквивалентны (эргодическая гипотеза).

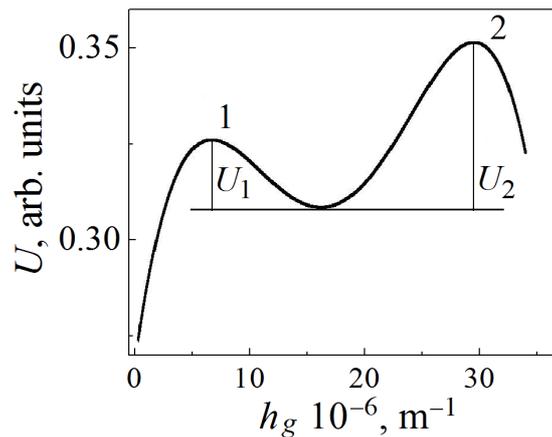


Рис. 2.3. Зависимость эффективной внутренней энергии  $U$  от плотности границ зерен  $h_g$  при  $h_D = 8.7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1}$

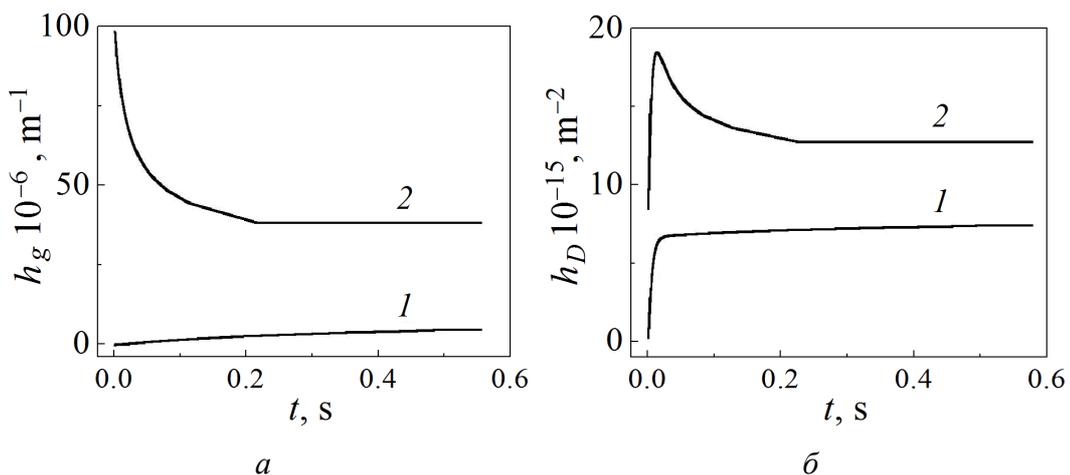


Рис. 2.4. Гладкая эволюция (без учета флуктуаций) плотности границ зерен (а) и дислокаций (б): 1 – старт из области низкой плотности границ зерен (крупнозернистое строение) и дислокаций, 2 – старт из области высокой плотности границ зерен (мелкозернистое строение) и дислокаций

Возможность формирования двухмодового распределения по флуктуационному механизму проиллюстрируем на численном примере. Рассмотрим следующий набор параметров модели и коэффициентов:

$\lambda = 2.08 \cdot 10^{10}$  Pa,  $\mu = 2.08 \cdot 10^{10}$  Pa,  $\varphi_{0D}^* = 5 \cdot 10^{-9}$  J·m<sup>-1</sup>,  $\varphi_{1D} = 1.1667 \cdot 10^{-24}$  J·m<sup>-1</sup>,  $g_D = 2 \cdot 10^{-8}$  J·m<sup>-1</sup>,  $\bar{\mu}_D = 3 \cdot 10^{-4}$  J·m<sup>-1</sup>,  $e_D = 6 \cdot 10^{-23}$  J·m,  $\gamma_D = 3 \cdot 10^{25}$  J<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,  $\varphi_{bD} = 10^{-16}$  J,  $\varphi_{0b} = 1.1186$  J·m<sup>-2</sup>,  $\varphi_{1b} = 6 \cdot 10^{-7}$  J·m<sup>-1</sup>,  $\varphi_{2b} = 3.375 \cdot 10^{-14}$  J,  $\varphi_{3b} = 6.25 \cdot 10^{-22}$  J·m,  $g_b = 2 \cdot 10^{-20}$  J·m<sup>-2</sup>,  $\bar{\lambda}_b = 1.3 \cdot 10^4$  J·m<sup>-2</sup>,  $\bar{\mu}_b = 3.1 \cdot 10^4$  J·m<sup>-2</sup>,  $e_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$  J·m<sup>-1</sup>,  $\gamma_b = 1 \cdot 10^6$  m·J<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

График эффективной внутренней энергии согласно ее определению в [6] в зависимости от плотности границ зерен при плотности дислокаций, близкой к одному из стационарных состояний (рис. 2.3), имеет два максимума (стационарные состояния): 1 – крупнозернистая область ( $d_1 = 1/h_g = 500$  nm) и 2 – мелкозернистая (рис. 2.3) ( $d_2 = 100$  nm, где  $d$  – средний линейный размер зерна). При гладкой эволюции из области крупных зерен и низкой плотности дислокаций (кривые 1, рис. 2.4) система остановится в максимуме 1 и перейти в максимум 2 не сможет из-за наличия потенциального барьера  $U_1$  (рис. 2.3). Наоборот, если стартовать из области заведомо мелких зерен и высокой плотности дислокаций (кривые 2, рис. 2.4), то эволюция системы завершится в максимуме 2 (рис. 2.3), который вследствие большей высоты потенциального барьера  $U_2$  будет более устойчивым. Плотность дислокаций в стационарных состояниях 1, 2 будет различной и равной соответственно  $8.4 \cdot 10^{15}$  m<sup>-2</sup> при  $h_g = 6.9 \cdot 10^6$  m<sup>-1</sup> и  $12.1 \cdot 10^{15}$  m<sup>-2</sup> при  $h_g = 32.7 \cdot 10^6$  m<sup>-1</sup>. Отметим, что при наличии только одного максимума эффективной внутренней энергии эволюция из начального состояния с более крупными и мелкими зернами приводила к одному и тому же конечному стационарному состоянию (см. рис. 2.1).

Расчет случайной кинетики плотности структурных дефектов с учетом флуктуаций свидетельствует о том, что система периодически осуществляет перескоки из первого стационарного состояния во второе, и наоборот (рис. 2.5).

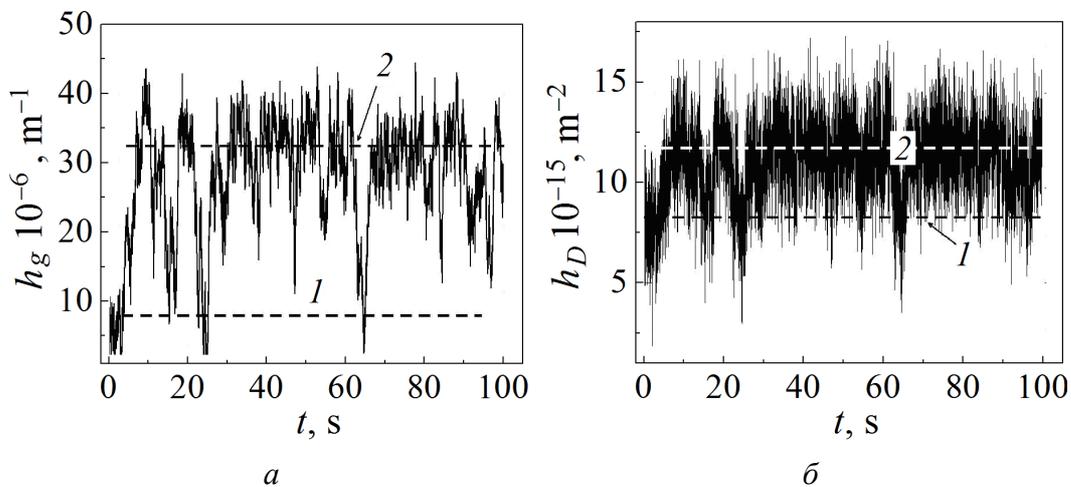


Рис. 2.5. Случайная кинетика плотности границ зерен (а) и дислокаций (б): 1, 2 – соответственно первое (крупнозернистое строение) и второе (мелкозернистое) стационарные состояния

Данная кинетика справедлива для небольших систем, которые могут находиться в однородном состоянии [47]. В целом для больших систем флуктуации в различных областях модели будут протекать независимо, и поэтому число областей с крупным и мелким строением зерна будет пропорционально времени, которое малая система проводит в каждом стационарном состоянии (своего рода гипотеза эргодичности).

### ***2.3. Статистическая модификация неравновесной эволюционной термодинамики***

Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау базируется на симметричных принципах как переход при понижении температуры от более высокой симметрии к более низкой. При твердотельных фазовых переходах она предполагает наличие идеальной кристаллографической структуры как в исходной, так и в конечной фазе. Наличие и влияние структурных дефектов на протекание фазового перехода либо не учитываются вовсе, либо учитываются качественно в виде малого параметра, либо вводятся в форму зависимости критических точек от концентрации дефектов.

В то же время большое количество задач связано с необходимостью учета большого количества дефектов, их генерации и перераспределения в процессе движения, а также их взаимодействия с параметрами порядка при протекании фазовых переходов. В настоящее время актуальной является проблема объединения классической теории фазовых переходов и неравновесной эволюционной термодинамики, а также развития некоторого статистического формализма для обоснования термодинамических принципов этой теории.

Известно, что установление термодинамического равновесия происходит в результате теплового движения атомов, которое в этом смысле играет фундаментальную роль. Эволюция системы из произвольного начального состояния (в общем случае неравновесного) в равновесное и выравнивание градиентов осуществляются за счет потоков энергии и импульса. При этом атомы взаимодействуют между собой по волновому механизму, колеблясь вокруг своих положений равновесия без изменения кристаллографической структуры материала.

Однако вследствие неравномерного и случайного характера волнового движения часть атомов может покинуть кристаллографические положения равновесия и перейти в междоузельное пространство, образуя два вида точечных дефектов – вакансии и междоузельные атомы. С этого момента в процесс установления глобального равновесного состояния начинают вносить вклад потоки вещества. Наличие вакансий существенно ускоряет процесс массопереноса по диффузионному поатомному механизму (вместо одновременного обмена местами двух атомов). Можно сказать, что движение (диффузионное) вакансий является неотъемлемой составляющей общего фундаментального теплового движения. Наличие вакансий влияет не только на процесс установления теплового равновесия, но и на само состояние рав-

новесия. В этом состоянии в материале может существовать вполне определенное количество вакансий.

Вовлечение точечных дефектов в процессы тепловой релаксации определяется постулатом Больцмана, устанавливающим эквивалентность базовой характеристики теплового движения – конфигурационной энтропии и структурной характеристики материала – количества вакансий:

$$S_c = \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (2.6)$$

где  $N$  – общее число узлов кристаллической решетки,  $n$  – число пустых узлов (вакансий). Здесь энтропия выражена в безразмерных единицах. Соотношение (2.6) может быть легко обобщено с учетом вклада других точечных дефектов [48].

В то же время конфигурационная энтропия  $S_c$  в (2.6) не является прямым эквивалентом классической тепловой энтропии  $S$ , а представляет собой некоторый новый дополнительный и независимый параметр, характеризующий дефектность системы аналогично параметру порядка в теории фазовых переходов Ландау. Соотношение (2.6) в этом плане устанавливает масштабное соответствие между подсистемой структурных дефектов и тепловой подсистемой. То, что дефектная система может приходить к равновесному состоянию в результате тепловых флуктуаций (теплового движения), приводит к тому, что дуальные к энтропиям термодинамические переменные: текущая температура теплового движения  $\theta$  и конфигурационная температура  $\theta_c$  – тождественно совпадают. Здесь температура выражена в энергетических единицах  $\theta = k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана.

По-другому обстоит дело с другими типами дефектов большего масштаба, например с дислокациями и границами зерен. Эти виды дефектов принципиально не могут возникнуть или исчезнуть в результате тепловых флуктуаций. На кинетику их генерации и аннигиляции влияют совершенно другие, не тепловые, факторы. Фактически без дополнительных внешних воздействий при заданной температуре в твердом теле может находиться любое количество структурных дефектов такого масштаба, и по отношению к тепловому движению они находятся в состоянии безразличного равновесия. Поэтому для их описания малопригодны понятия и представления тепловой физики, по крайней мере, заимствованные напрямую по аналогии с формулой (2.6). Для этих дефектов теряет смысл само понятие теплового равновесия (в плане формирования дефектной структуры). И все же некоторую аналогию с тепловым движением можно провести и здесь.

### 2.3.1. Распределение вакансий в потенциальном поле

Согласно соотношению (2.6) плотность свободной конфигурационной энергии  $f_c$  для тела с вакансиями может быть определена по формуле

$$f_c = u - \frac{\rho\theta}{m_a N} \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}, \quad (2.7)$$

где  $u$  – плотность внутренней энергии,  $\rho$  – плотность материала,  $m_a$  – атомный вес. Здесь связь между плотностью вакансий  $h$  и их количеством  $n$  задается выражением

$$h = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{m_a} \frac{n}{N} = \frac{\rho}{m_a} c_V, \quad (2.8)$$

где  $V$  – объем тела,  $c_V = n/N$  – концентрация вакансий.

Отсюда в предположении малости концентрации вакансий  $c_V \ll 1$  следует формула

$$h_{\text{eq}} = \frac{\rho}{m_a} \exp\left(-\frac{\Phi_{\text{eq}}}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

связывающая равновесную плотность вакансий и ее равновесную энергию.

Решение (2.9) получается фактически как следствие постулата Больцмана относительно определения конфигурационной энтропии (2.6). Решение (2.9) представляет собой другую не менее фундаментальную формулу Больцмана – распределение частиц (вакансий) в потенциальном поле. В этом смысле мы можем переставить их местами и в пределах той же точности формулу (2.9) постулировать как исходную, а конфигурационную энтропию искать как ее следствие.

Действительно, разрешив (2.9) относительно энергии вакансии, получим

$$\Phi_{\text{eq}} = -\theta \ln\left(\frac{m_a}{\rho} h_{\text{eq}}\right). \quad (2.10)$$

Полагая энергию вакансии величиной постоянной  $\Phi_{\text{eq}} = \Phi_0$  и интегрируя по  $h$  с учетом (2.8), приходим к соотношению

$$\Phi_0 h + \theta h \left( \ln \frac{m_a}{\rho} h - 1 \right) = u - \theta s_c = f_c, \quad (2.11)$$

где  $s_c$  – плотность конфигурационной энтропии в масштабах всей системы

$$s_c = h \left( \ln \frac{m_a}{\rho} h - 1 \right) \quad (2.12)$$

совпадает с ее определением согласно постулату Больцмана (2.6) с учетом формулы Стилтеса.

Постулирование соотношения (2.9) в качестве базового во многих отношениях более удобно, поскольку позволяет применить его не только к вакансиям, но и к любым другим видам дефектов, для которых определение понятия конфигурационной энтропии как комбинации некоторых перестановок атомов не столь очевидно.

### 2.3.2. Базовое движение для установления равновесного состояния

В физике МПД известно такое понятие, как формирование предельной стационарной структуры, которое может в определенной степени быть аналогом теплового равновесного состояния. Только «равновесное» состояние в этом случае достигается не за счет теплового движения и диффузии атомов с участием вакансий, а посредством пластического движения как следствие движения, генерации и аннигиляции дислокаций, границ зерен и других крупных структурных дефектов. Поскольку такое «равновесное» состояние достигается при обязательном участии интенсивного внешнего механического воздействия, система по определению является открытой сильнонеравновесной системой.

Проанализируем формулу (2.9) с точки зрения ее структуры. В показателе экспоненты стоит дробь, в числителе которой записана энергия дефекта, а в знаменателе – средняя энергия теплового движения на один атом решетки. Именно эта энергия отражает тот факт, что тепловое равновесие достигается в результате теплового движения атомов. Причем сама по себе энергия теплового движения может быть достаточно низкой, так что будет выполняться неравенство  $k_B T \ll \varphi_{\text{eq}}$ . Поскольку ясно, как было сказано выше, что тепловое движение не может претендовать на установление теплового равновесия для более крупных дефектов и даже понятие теплового равновесия в данном случае теряет смысл, возникает вопрос, какое движение может обеспечить достижение этого равновесия.

В качестве такого фундаментального движения может быть принята пластическая (мегапластическая) деформация как результат движения высоко-масштабных структурных дефектов, дислокаций, границ зерен (и, возможно, каких-то других видов дефектов). В то же время между тепловым движением и претендующим на его роль движением, например, дислокаций имеется большая разница. Тепловое движение хаотично, в то время как движение дислокаций на первый взгляд кажется упорядоченным и осуществляется под действием внешних напряжений. В целом, конечно, это так, однако на самом деле каждая дислокация движется под действием тех локальных напряжений, которые складываются в ее окружении за счет действия других дислокаций и самовоздействия различных частей дислокации, а также всех других типов дефектов. А распределение этих факторов может быть совершенно случайным, и тогда движение дислокации можно разложить на две составляющие – регулярное в среднем движение и случайное. Вот эта случайная компонента движения дислокаций и может претендовать на роль внутреннего движения аналога теплового, которое отвечает за установление стационарного состояния.

Охарактеризуем интенсивность такого случайного движения некоторой обобщенной температурой  $\theta_D$ , вообще говоря, не совпадающей с текущей температурой  $\theta$ . Тогда соотношение (2.9) для дислокаций следует обобщить в виде

$$h_{D_{\text{eq}}} = \frac{\rho}{m_a} \exp\left(-\frac{\Phi_{D_{\text{eq}}}}{\theta_D}\right), \quad (2.13)$$

где  $h_{D_{\text{eq}}}$  и  $\Phi_{D_{\text{eq}}}$  – равновесная плотность и плотность энергии (на единицу длины) дислокаций. Постоянная Больцмана в этом случае играет роль размерного множителя, переводящего температуру в энергетические единицы. Аналогично для границ зерен

$$h_{g_{\text{eq}}} = \frac{\rho}{m_a} \exp\left(-\frac{\Phi_{g_{\text{eq}}}}{\theta_g}\right), \quad (2.14)$$

где  $h_{g_{\text{eq}}}$  и  $\Phi_{g_{\text{eq}}}$  – равновесная плотность и плотность энергии (на единицу поверхности) границ зерен,  $\theta_g$  – обобщенная температура для случайного движения границ зерен.

Конечно, можно принять, что на значения параметров равновесного состояния и на его достижение по каждому из видов внутреннего движения влияют и другие виды внутреннего движения, в том числе и тепловое. Однако будем полагать, что в силу большой разницы в масштабах рассматриваемых дефектов такое взаимное влияние будет слабым, поэтому не будем его учитывать на данной стадии изучения проблемы. Кроме того, можно ставить специальную задачу изучать обобщенные температуры  $\theta_D$  и  $\theta_g$ , например, методами молекулярной и дислокационной динамики с привлечением суперкомпьютеров [49–51], однако в настоящих условиях будем считать эти параметры свободными.

Используя соотношения (2.13) и (2.14), можно для определения стационарных состояний развить ту же технику, что и для поиска теплового равновесного состояния. С этой целью по цепочке (2.9)–(2.12) можно перейти к соответствующим конфигурационным свободным энергиям

$$F_l = U - T_l S_l = \varphi_l n_l + \theta n \left( \ln \frac{n}{N} - 1 \right), \quad (2.15)$$

для которых «работает» принцип минимума в равновесном состоянии.

Таким образом, приняв в качестве фундаментального движения пластическую деформацию вместо теплового движения, можно определить новый вид функции распределения вероятностей (2.13), (2.14), а вместе с ней и новый статистический формализм, в котором равновесие (стационарное состояние) будет достигаться практически независимо от теплового равновесия. На данной стадии понимания проблемы этот формализм будем строить по аналогии с тепловым, но с определением эффективной температуры отдельно для каждой дефектной подсистемы. Статистический формализм позволит вычислить некоторые параметры феноменологической теории, например равновесные значения энергии дефектов (см. [3–6]).

Отметим еще один важный момент. Неравновесная эволюционная термодинамика – это попытка посредством введения дополнительных независимых переменных (плотностей структурных дефектов) сформулировать проблему части неравновесных процессов на языке равновесной термодинамики. Стационарные состояния при этом являются обобщением равновесного состояния, и стремление системы от любого произвольного состояния к вполне определенному в данных условиях равновесному состоянию (см. рис. 2.1) можно рассматривать как нулевой принцип неравновесной эволюционной термодинамики.

Стремление параметров и свойств к стационарному (предельному) состоянию в процессе МПД наблюдают на разных металлах и сплавах при различных способах и режимах обработки [52–54]. Формирование стационарного состояния в результате конкуренции растворения преципитатов и распада пересыщенного твердого раствора с образованием частиц второй фазы имело место и в бинарных растворах Cu (матрица)–С [55]. Формирование стационарной структуры при различных температурах обработки в криогенной области и при комнатных температурах наблюдалось также в работах [56,57]. Было установлено, что при деформации в области криогенных температур стационарные состояния с более мелким зерном достигают обычными методами обработки, не прибегая к методам МПД, т.е. при меньших деформациях. Последующая обработка исследуемого материала одним из методов МПД уже при комнатной температуре приводила не к измельчению зерна, а, наоборот, к его укрупнению, т.е. к формированию стационарного состояния с более крупным зерном. Подобная картина наблюдалась также в аморфных сплавах [23,58].

### 3. Флуктуационные переходы в сплавах Гейслера

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. Свободную энергию  $\Phi$  удобно представить в виде суммы

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_m + \Phi_{sm}, \quad (3.1)$$

где  $\Phi_s$ ,  $\Phi_m$  – соответственно структурная и магнитная части энергии,  $\Phi_{sm}$  – часть энергии, отвечающая за взаимодействие структурной и магнитной подсистем.

Структурная часть свободной энергии включает сумму инвариантов [59]:

$$\Phi_s = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2, \quad (3.2)$$

где  $e_2$ ,  $e_3$  – линейные комбинации компонент тензора деформации, ответственные за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}. \quad (3.3)$$

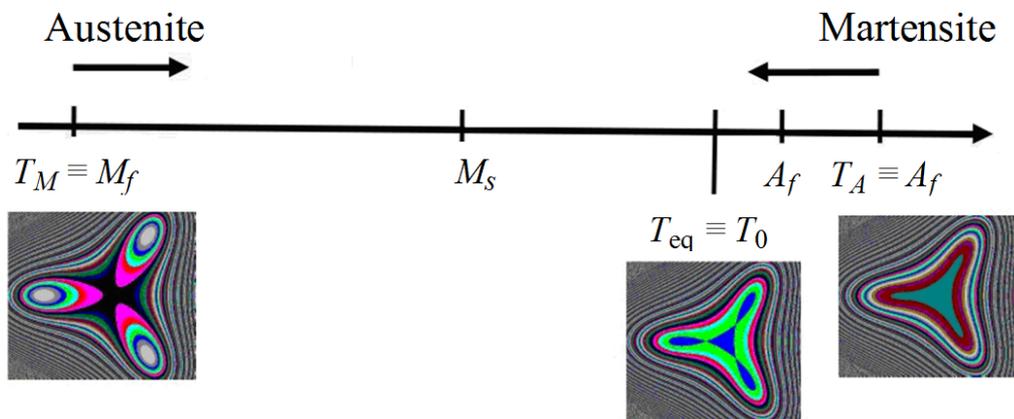
Температурная зависимость осуществляется через коэффициент при второй степени структурного параметра порядка

$$a = a_0(T - T_M), \quad (3.4)$$

где  $a_0$  – некоторая новая постоянная. Температура  $T_M$  является нижней границей абсолютной устойчивости высокосимметричной фазы (рис. 3.1). Выше этой температуры обе фазы (высоко- и низкосимметричная) могут сосуществовать одновременно. Верхней границей устойчивости низкосимметричной фазы является температура  $T_A$ , которая определяется через коэффициенты модели и температуру  $T_M$  [40,41]:

$$T_A = T_M + \frac{1}{4} \frac{b^2}{ca_0}. \quad (3.5)$$

Например, для  $T_M = 150$  К,  $b = 0.3$ ,  $a_0 = 0.005$ ,  $c = 1$  имеем  $T_A = 156$  К. В данном случае интервал сосуществования фаз (ширина температурного гистерезиса или интервал лабильности)  $T_A - T_M = 6$  К.



**Рис. 3.1.** Структура интервала лабильности для сплава типа Гейслера. Вставками показаны потенциальные рельефы свободной энергии относительно главной диагонали куба при температурах  $T_M$ ,  $T_{eq}$  и  $T_A$  [60]

Структура интервала лабильности содержит ряд особых точек, в которых изменяется характер фазового перехода (рис. 3.1). Это концы интервала лабильности  $T_M$  и  $T_A$  и температура  $T_{eq}$ , при которых глубины потенциальных ям свободной энергии для аустенитного и трех мартенситных минимумов равны между собой. В нашем примере  $T_{eq} = 155$  К. Параллельно для удобства здесь приведены более общепринятые обозначения характерных точек [60]. Температуры  $M_s$  и  $A_s$  являются точками старта соответственно мартенситного и обратного переходов, в которых высоты потенциальных барьеров сопоставимы с уровнем тепловых флуктуаций.

Для магнитной подсистемы свободную энергию задаем выражением [59]:

$$\Phi_m = \frac{1}{2} \alpha (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4} \delta (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K (m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2), \quad (3.6)$$

где  $m_i$  ( $i = 1$  ( $x$ ),  $2$  ( $y$ ),  $3$  ( $z$ )) – компоненты вектора намагниченности;  $\alpha$ ,  $\delta$  – обменные константы;  $K$  – первая кубическая константа анизотропии.

Взаимодействие структурной и магнитной подсистем описываем слагаемым из (3.1):

$$\Phi_{sm} = B_2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3m_3^2 - m^2) \right), \quad (3.7)$$

где  $B_2$  – константа обменной магнитострикции.

Следует отметить, что структурные параметры порядка  $e_2$  и  $e_3$  входят в выражение (3.7) линейно. Это позволяет трактовать сопряженные им комбинации компонентов намагниченности как своего рода внешние механические поля, индуцируемые внутренним магнитным полем. В случае высокосимметричной аустенитной фазы, когда намагниченность направлена вдоль главных диагоналей куба, все компоненты  $m_i$  равны между собой, и эти поля равны нулю. В случае низкосимметричной мартенситной фазы эти поля отличны от нуля.

В работе [60] для анализа флуктуационных явлений в скалярной теории поля предложен вариант уравнения Ланжевена

$$\left( \partial_t^2 - \nabla^2 \right) \eta(x) + \gamma \partial_t \eta(x) + \frac{\delta \Phi}{\eta(x)} = \zeta(x, t), \quad (3.8)$$

где  $\eta$  – скалярное поле (параметр порядка),  $\Phi$  – термодинамический потенциал,  $\zeta$  – стохастическая функция типа «белого шума». В (3.8) первые два слагаемые описывают динамическую часть задачи – фактически упругие волны с единичной скоростью распространения. Можно считать, что третье слагаемое, пропорциональное скорости параметра порядка, описывает поглощение упругих волн. С другой стороны, оно совместно с четвертым слагаемым описывает релаксационную (эволюционную) часть задачи (уравнение Гинзбурга–Ландау [61]). Четвертое слагаемое, представляющее собой функциональную производную от термодинамического потенциала, можно трактовать как набор источников и стоков параметра порядка. Случайная функция моделирует либо тепловые флуктуации, либо случайные упругие шумы, связанные, например, с импульсными процессами и акустической эмиссией при образовании структурных дефектов (для дислокаций см., напр., [4]).

Кроме того, первые два слагаемые в уравнении (3.8) описывают быструю динамическую часть задачи как стремление системы к механическому равновесию. Следующие два слагаемые описывают медленную эволюционную часть задачи как стремление системы к термодинамическому равновесию. Однако уравнение (3.8) справедливо только в пределах одной и той же фазы.

Переход в другую фазу автоматически меняет точку отсчета механического равновесия, в результате чего могут дополнительно генерироваться или поглощаться упругие волны (тепло).

Если пренебречь динамической частью задачи, то для описания флуктуационных переходов и кинетики фазового перехода используются уравнения типа Ланжевена в упрощенной форме [40,41,62]:

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(t), \quad (3.9)$$

полученные путем добавления случайных источников  $f_k(t)$  в эволюционные уравнения типа Ландау–Халатникова для каждого вида параметра порядка  $\eta_k = e_2, e_3, m_1, m_2$  или  $m_3$ . Случайные источники  $f_k(t)$ , моделирующие тепловые или шумовые флуктуации, задаются в форме «белого шума».

Известно, что в строгом смысле термодинамика применима только в случае бесконечно больших систем, для которых справедлив принцип термодинамического предела [63]. И чем меньше по размеру система, тем проблематичнее использование термодинамики. Для малых систем мезоскопического уровня были разработаны специальные методы мезоскопической неравновесной термодинамики [64–68]. Однако если таких мезоскопических объектов много в представительном объеме, то их совокупность уже можно описать термодинамическими методами, и в этом случае, чем мельче структурный элемент (например, зерно поликристалла), тем с большим основанием могут быть использованы термодинамические методы [3–6].

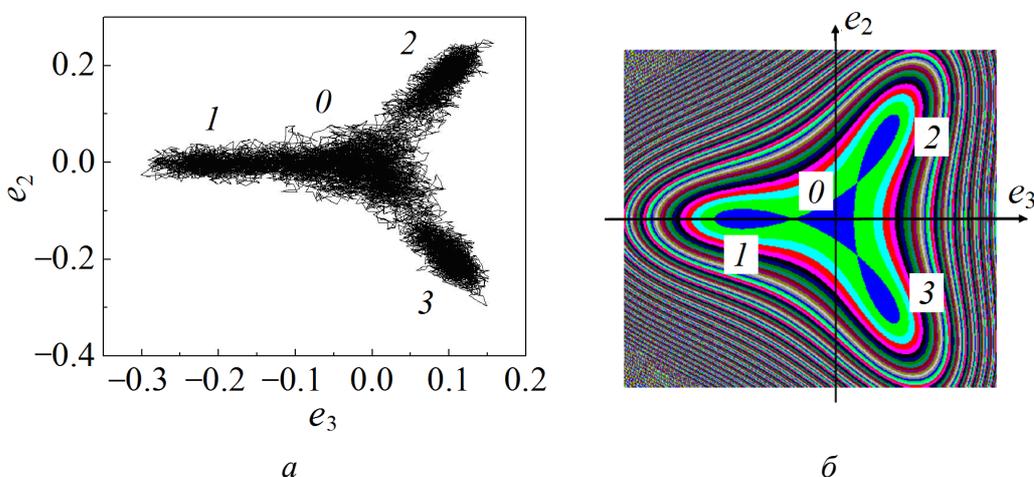
### **3.1. Флуктуационные переходы при постоянной температуре в области лабильности**

Ранее была отмечена возможность существования флуктуационных (спонтанных) фазовых переходов в области лабильности сосуществования мартенситных и аустенитных фаз [40,41]. В этой области, особенно при условии одинаковой глубины потенциальных ям всех четырех фаз, потенциальный барьер, разделяющий их, не высок, и в принципе возможно его флуктуационное преодоление. Система в этом случае будет спонтанно переходить из одного минимума свободной энергии в другой. Формально каждый подобный перескок между потенциальными ямами можно рассматривать как отдельный фазовый переход.

Наиболее благоприятные условия для таких спонтанных переходов имеют место при равенстве глубин трех мартенситных и одной аустенитной потенциальных ям (рис. 3.2,а). Равенство глубин всех четырех потенциальных ям реализуется при температуре  $T_{\text{eq}}$ , которая согласно ее определению лежит ближе к температуре  $T_A$ , чем к  $T_M$  [41]. Для принятых здесь параметров модели  $T_M = 150$  К и  $T_A = 156$  К температура  $T_{\text{eq}} = 155$  К.

Фазовые траектории эволюции системы на плоскости параметров порядка  $e_2$  и  $e_3$  повторяют рельеф свободной энергии и в асимптотической временной

области показывают, что система с одинаковой вероятностью посещает все три мартенситных минимума. Аустенитный минимум свободной энергии в данном случае посещается в три раза чаще, поскольку в него система попадает сразу из трех мартенситных минимумов, а уходит только в один из них. Прямые переходы между мартенситными минимумами связаны с преодолением очень высокого потенциального барьера и фактически запрещены.



**Рис. 3.2.** Рельеф свободной энергии (а) и фазовые траектории эволюции системы на плоскости параметров порядка  $e_2$  и  $e_3$  (б) в области лабильности при температуре 155 К: 0 – аустенитный минимум; 1, 2, 3 – мартенситные минимумы

Время, которое система проводит в каждом из состояний 0, 1, 2, 3, зависит от высоты потенциального барьера, разделяющего мартенситные и аустенитное состояния. В случае одинаковой высоты этого барьера при температуре  $T_{eq}$  все четыре состояния 0, 1, 2 и 3 будут реализовываться приблизительно с одинаковой вероятностью. С одной стороны, в состояние 0 система будет попадать в три раза чаще из трех мартенситных минимумов 1, 2, 3, а с другой стороны, и покидать его по трем маршрутам в направлениях 1, 2, 3 она будет также в три раза чаще.

С целью исследования эффекта спонтанных фазовых переходов нами построены временные зависимости структурных параметров порядка (рис. 3.3) [40,41]. К сожалению, методики их прямого измерения являются труднодоступными. Поэтому представляет интерес рассмотреть магнитные характеристики, которые легче поддаются измерению.

Здесь необходимо рассмотреть две принципиально различные ситуации. Если, например, для нестехиометрического состава  $Ni_{2-x}Mn_{1+x}Ga$  при больших  $x$  температура Кюри ниже температуры мартенситного перехода, то спонтанный магнитный момент равен нулю и не влияет на протекание структурного фазового перехода. По-иному обстоит дело, когда температура Кюри выше температуры мартенситного перехода (например, для стехиометрического соединения  $Ni_2MnGa$ ). В этом случае спонтанный магнит-

ный момент не равен нулю. В высокосимметричной фазе он направлен вдоль главной диагонали куба. При понижении симметрии в результате структурного фазового перехода направление главной диагонали меняется (из-за сокращения одной из сторон куба). Вместе с ней изменяет направление и магнитный момент. Таким образом, по изменению проекций магнитного момента можно отслеживать протекание структурного фазового перехода, в том числе спонтанного (в смысле, в каком шла речь выше) (рис. 3.4).

Сравнивая теоретические кривые 3, 4 на рис. 3.4,а и кривые на рис. 3.5 с экспериментальной кривой, измеренной с помощью автодина величины, которая считается пропорциональной магнитной восприимчивости [69], можно отметить их качественное соответствие. Следует отметить, что аналогичное поведение восприимчивости и магнитного момента (рис. 3.4 и 3.5) могут вызывать и колебания доменных стенок. Однако в данном случае это принципиально неверно, поскольку при структурном фазовом переходе одновременно изменяется направление спонтанного магнитного момента по всему объему структурного домена, в то время как число атомов, принадлежащих магнитным доменным стенкам, будет невелико, и они не могут конкурировать с более мощным эффектом.

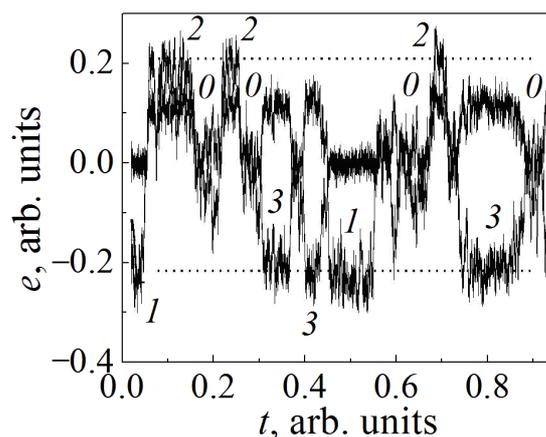


Рис. 3.3. Эволюция параметров порядка  $e_2$  и  $e_3$  в области лабильности при температуре 155 К, 0–3 – то же, что и на рис. 3.2

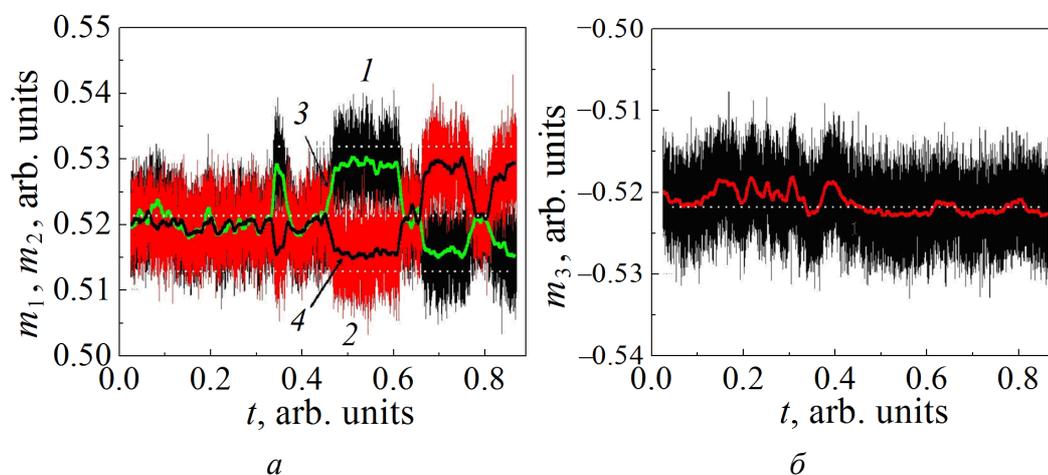
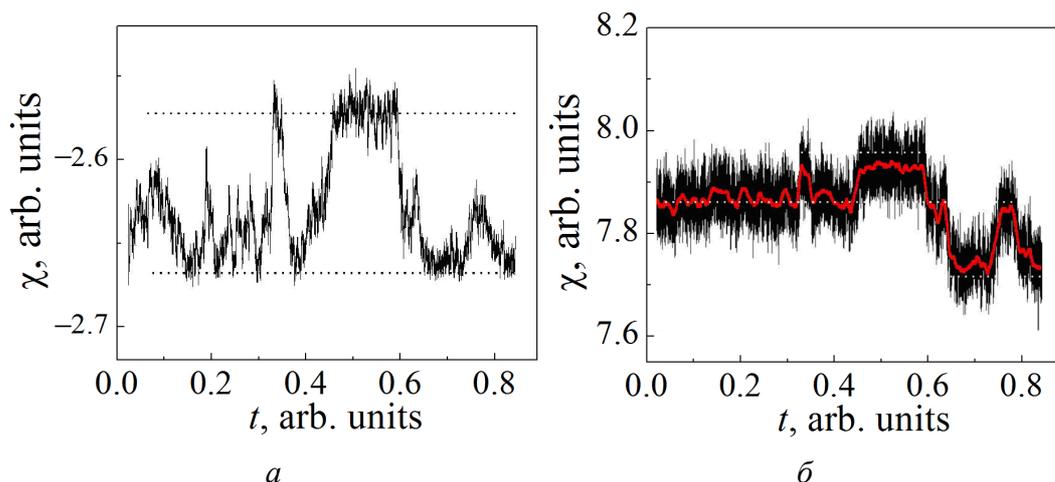


Рис. 3.4. Эволюция компонент намагниченности  $m_1$ ,  $m_2$  (а) и  $m_3$  (б) при температуре 155 К: 1 –  $m_1$ , 2 –  $m_2$ , 3, 4 – скользящее среднее для 1 и 2



**Рис. 3.5.** Эволюция диагональной (*a*) и недиагональной (*б*) компонент тензора магнитной восприимчивости при температуре 155 К. На изображении *б* серая кривая – скользящая средняя

Аналогичные кривые для магнитной восприимчивости представлены на рис. 3.5. Приведенные выше теоретические расчеты относились к случаю одинаковой глубины всех четырех потенциальных ям свободной энергии при температуре  $T_{\text{eq}}$ . В интервале температур  $T_{\text{eq}} - T_A$  более глубоким будет аустенитный минимум в центре плоскости  $e_2 - e_3$  (см. рис. 3.2), поэтому аустенитное состояние будет образовываться с большей долей вероятности. Если перевести систему из состояния с температурой  $T_{\text{eq}}$  в состояние с более высокой температурой, но меньшей  $T_A$ , то за счет спонтанных переходов система будет постепенно релаксировать в состояние с более высокой долей аустенитной фазы и может практически полностью перейти в эту фазу еще задолго до достижения температуры  $T_A$ .

Наоборот, в интервале  $T_M - T_{\text{eq}}$  более глубокими будут мартенситные минимумы (рис. 3.2). Поэтому при температуре ниже  $T_{\text{eq}}$ , но выше  $T_M$  с большей долей вероятности будут образовываться мартенситные состояния. При фиксированной температуре из этого интервала система практически полностью перейдет в мартенситное состояние. Таким образом, при медленном термоциклировании через интервал лабильности мартенситного перехода температурная петля гистерезиса может оказаться значительно уже, чем при быстром.

Вероятно, подобное явление наблюдали С.П. Беляев с сотрудниками, когда после остановки охлаждения (нагрева) при некоторой температуре предмартенситного перехода система продолжала этот процесс, но для его завершения требовалось больше времени [70]. Похоже, процесс перехода из метастабильного состояния в стабильное инициировался тепловыми флуктуациями или шумовыми источниками.

### 3.2. Снятие энергетического вырождения за счет дальнедействующих полей структурных дефектов

В бездефектных стехиометрических кубических сплавах в силу симметрии все три мартенситных минимума имеют одинаковую глубину, т.е. существует энергетическое вырождение. Оно может быть снято за счет внешних механических или магнитных полей, а также дальнедействующих внутренних полей, порождаемых структурными дефектами, вакансиями, дислокациями или границами зерен. Как вид точечного структурного дефекта можно также рассматривать и отклонение сплава от точной стехиометрии, поскольку последняя является следствием случайной замены атомов элементарной ячейки атомами другого сорта.

Будем моделировать влияние дефектов добавками в свободную энергию (3.1) вида [71]:

$$\Phi = \hat{\Phi}_s + \hat{\Phi}_m + \Phi_{sm}, \quad (3.10)$$

где

$$\hat{\Phi}_s = \Phi_s + A_2xe_2 + A_3xe_3 + C_2xe_2^2 + C_3xe_3^2, \quad (3.11)$$

$$\hat{\Phi}_m = \Phi_m + E_1xm_1 + E_2xm_2 + E_3xm_3 + G_1xm_1^2 + G_2xm_2^2 + G_3xm_3^2. \quad (3.12)$$

Ранее нами уже численно исследовался вариант  $x = 0.1$ ,  $A_2 = A_3 = 0.2$  [71] и кратко – вариант  $C_2x = -a/2$  [40,71,72]. В первом случае происходит полное снятие энергетического вырождения, более того, мартенситные минимумы при понижении температуры из первоначально аустенитной фазы появляются не одновременно, а последовательно в порядке 1, 2, 3 (см. рис. 1 в [71]). Первый появившийся минимум будет и самым глубоким при дальнейшем понижении температуры. Поэтому при большой разности глубин потенциальных ям мартенситная фаза 1 будет единственной фазой после мартенситного перехода во всем объеме. Если разница глубин потенциальных ям невелика (невысокий уровень дефектности,  $x$  мало), то будет формироваться доменная структура, но доля доменов в фазе 1 будет самой высокой, а в фазе 3 – самой низкой.

Вариант  $C_2x = -a/2$  более интересен, так как здесь те минимумы свободной энергии, которые возникли ранее, являются более глубокими, в точке  $T_M$  все минимумы становятся одинаковыми, а при температурах ниже  $T_M$  минимумы «меняются местами» – те, которые возникли ранее, становятся менее глубокими, и наоборот. В связи с этим в данном случае могут появиться новые эффекты, в том числе восстановление формы материала не в результате нагревания и перехода в аустенитную фазу, а вследствие еще большего охлаждения и перехода в мартенситную фазу одного типа с самым глубоким минимумом (фаза 1 в данном примере). Поэтому имеет смысл более подробно рассмотреть этот случай, когда только один из дополнительных коэффициентов в (3.11) и (3.12) не равен нулю:

$$C_2 = C_{0.2}(T - T_M), \quad (3.13)$$

где в численных расчетах коэффициент  $C_{0.2}$  принимали равным  $-3.5$ .

Полагая также, что степень нестехиометрии фиксирована и равна  $0.05$ , потенциальный рельеф свободной энергии при разных температурах можно представить рядом фрагментов (рис. 3.6). Из рисунка видно, что при температурах выше и ниже  $T_M = 150$  К энергетическое вырождение частично снимается: минимумы 2 и 3 имеют одинаковую глубину; минимум 1 при  $T > T_M$  имеет меньшую, а при  $T < T_M$  – соответственно большую глубину. При температуре  $T_M$  вырождение снова восстанавливается.

Согласно рис. 3.6 общий сценарий фазового перехода из высокосимметричной аустенитной фазы в низкосимметричную мартенситную при охлаждении материала сводится к тому, что при температурах ниже определенной температуры появляются два эквивалентных мартенситных минимума свободной энергии 2 и 3, куда может перейти система. Поскольку минимумы эквивалентны, во всем объеме будет сформирована доменная структура с приблизительно одинаковым содержанием фаз 2 и 3, которые будут разделены двойниковыми границами. Наличие последних обеспечивает способность материала деформироваться «обратимо» при нагревании, что является необходимым для проявления эффекта памяти формы.

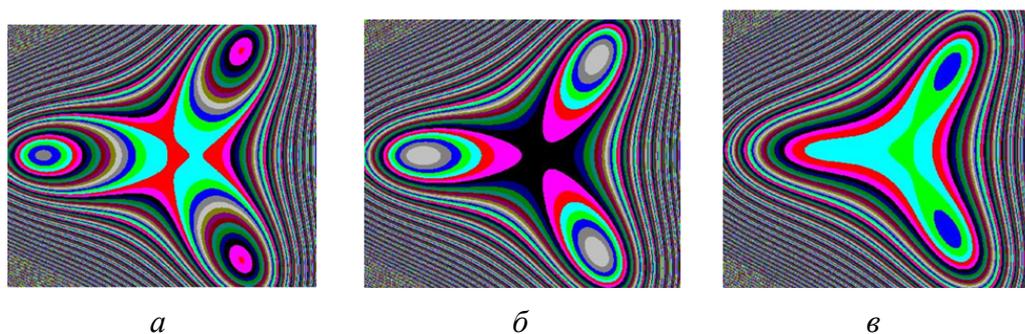
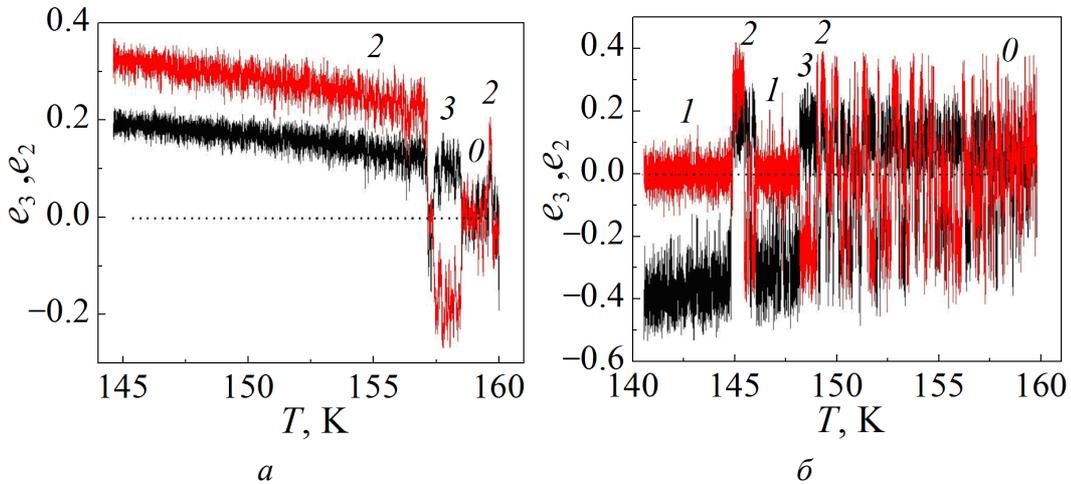


Рис. 3.6. Рельеф свободной энергии при температурах, К: *a* – 145, *б* – 150, *в* – 156

Если в интервале температур, когда существуют два минимума, материал деформировать, то движение двойниковых границ зафиксирует эту деформацию. При нагреве и переходе в аустенитную монофазу границы исчезают, и также исчезают зафиксированные ими деформации, что приводит к восстановлению формы материала в целом.

Дальнейшее понижение температуры вызывает возникновение третьего минимума свободной энергии (фаза 1), который вначале имеет более высокое значение энергии по сравнению с двумя предыдущими, и поэтому соответствующая ему фаза метастабильная. При температуре  $T_M$  все три минимума имеют одинаковую глубину и разделены между собой одинаковыми потенциальными барьерами. Если уровень флуктуаций невысок, то материал

по-прежнему состоит из смеси доменов типа 2 и 3, а уровень, соответствующий фазе 1, оказывается «незаполненным» (скрытое состояние) и таким остается и при дальнейшем понижении температуры (рис. 3.7,*а*).



**Рис. 3.7.** Эволюция параметров порядка  $e_2$  и  $e_3$  при охлаждении в случаях низкого (*а*) и высокого (*б*) уровней флуктуаций

Если уровень флуктуаций достаточен для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, то формируется доменная структура, в которой все три мартенситные фазы представлены приблизительно в равной степени (рис. 3.7,*б*). При дальнейшем понижении температуры минимум 1 становится более глубоким, и система «сваливается» в него, приобретая бездоменную структуру. При этом двойниковые границы исчезают, и если они хранили информацию о деформации, приобретенной при температуре с развитой доменной структурой, то вместе с ними исчезают и сами деформации. Таким образом, мы получаем, на первый взгляд, парадоксальную ситуацию, а именно восстановление формы материала, однако не в результате нагревания, как обычно, а вследствие охлаждения.

С другой стороны, перейти в основное (скрытое) состояние можно в результате внешнего воздействия, например, в форме ультразвука или переменного магнитного поля (рис. 3.8). Воздействие ультразвука мы моделировали добавлением в свободную энергию (3.8) слагаемого  $e_3 \sin \omega_s t$ , которое задает определенную поляризацию колебания, а воздействие переменного магнитного поля – добавлением слагаемого  $m_3 \sin \omega_m t$ .

В результате в обоих случаях снова получаем бездоменную структуру с фазой мартенсита 1, что приводит к реализации эффекта памяти формы. Важным является то, что ультразвук при этом не переводит систему в аустенитную фазу, также по определению не имеющую доменной структуры, а реализует данный эффект в области температур существования мартенситных фаз, просто отдавая предпочтение одной из них.

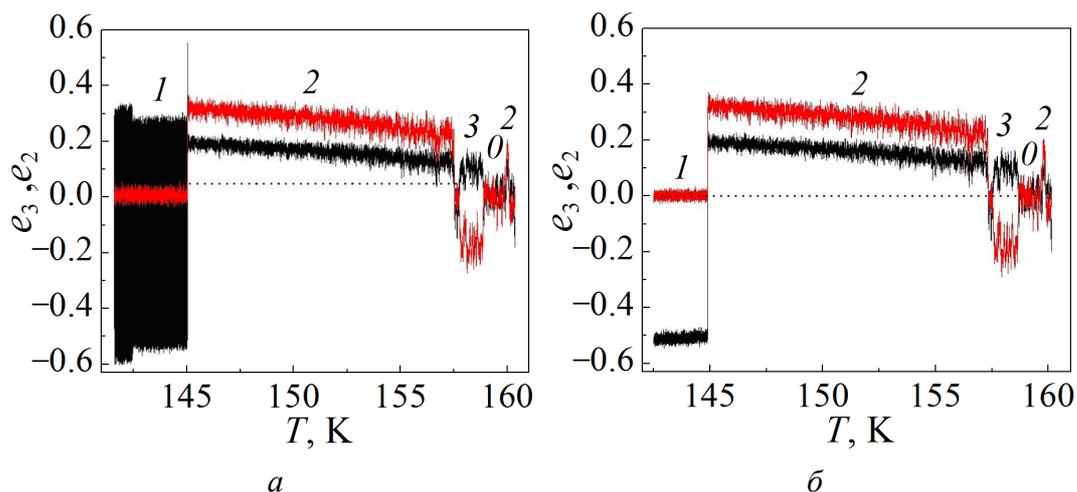


Рис. 3.8. Перевод системы по параметрам  $e_2$  и  $e_3$  в основное состояние при охлаждении с воздействием ультразвука (а) и переменного магнитного поля (б)

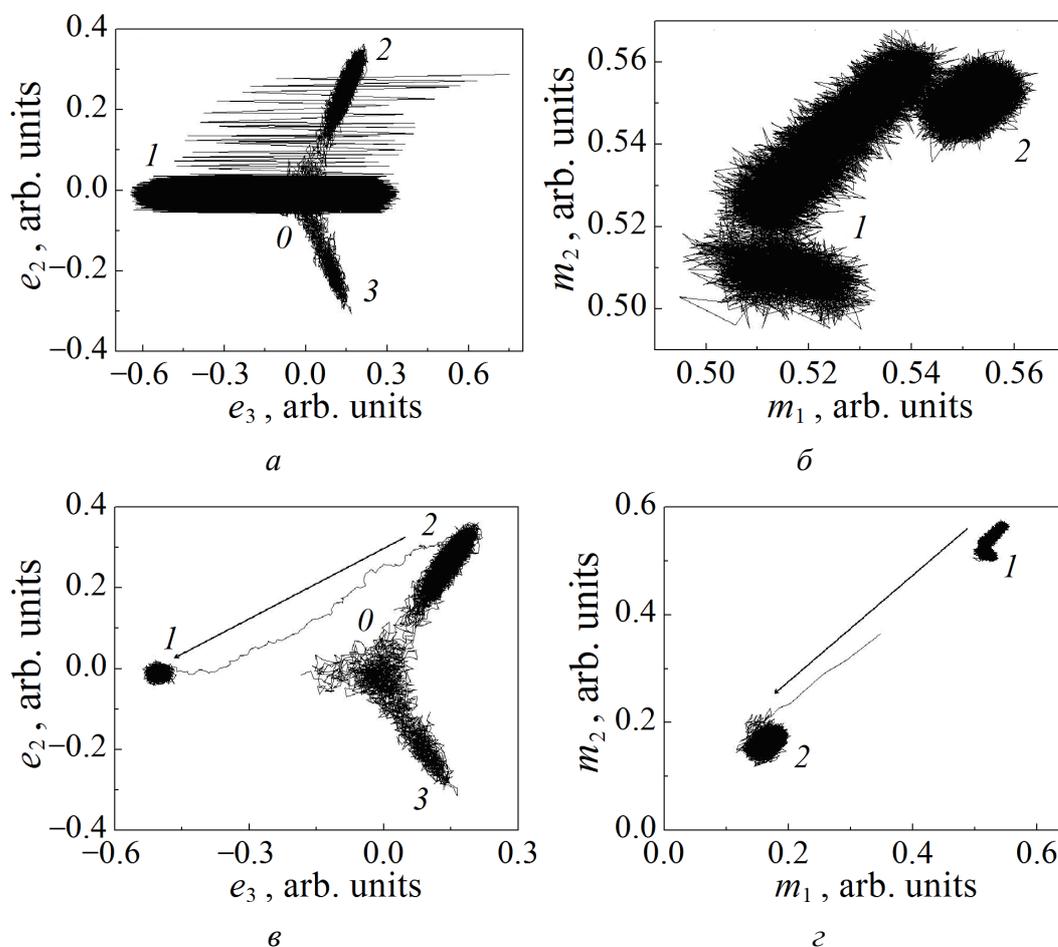


Рис. 3.9. Сечения фазовых траекторий эволюции системы при охлаждении с включением ультразвука (а, б) и переменного магнитного поля (в, г) на плоскостях  $e_2$ – $e_3$  (а, в) и  $m_1$ – $m_2$  (б, г)

Качественные изменения характера эволюции системы при включении ультразвука или переменного магнитного поля особенно заметны на траекториях в сечениях фазового пространства (рис. 3.9). Последнее в нашем случае подразумевает набор всех независимых переменных задачи ( $e_2$ ,  $e_3$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ). Густота фазовых траекторий определяет вероятность посещения системой данного участка фазового пространства.

Из фазового портрета для ультразвука на плоскости  $e_2$ – $e_3$  видно, что система совершает высокоамплитудные колебания, практически игнорируя крутизну рельефа свободной энергии (см. рис. 3.6) и постепенно от цикла к циклу приближаясь к окрестности прямой, проходящей через минимумы  $I$  и  $O$  (рис. 3.9). Конечно, амплитуда ультразвуковых колебаний выбрана избыточной, и для практических целей было бы интересно найти тот минимальный предел амплитуды, с которого становится возможен такой переход (или переключение состояния).

Сечение фазового пространства плоскостью  $m_1$ – $m_2$  показывает, что сам факт включения ультразвукового колебания снижает обе компоненты намагниченности  $m_1$  и  $m_2$ . В то же время, как показывает численный эксперимент (графики здесь не приводятся), значения всех трех компонент намагниченности в один и тот же момент времени равны между собой по абсолютной величине. Это свидетельствует о том, что вектор намагниченности направлен вдоль главной диагонали куба, а не вдоль главной диагонали параллелепипеда тетрагональной фазы, как можно было ожидать из простых физических соображений. Возникший парадокс, возможно, обусловлен некоторой неточностью модели. Форма анизотропного вклада в чисто магнитную часть свободной энергии (третье слагаемое в (3.6)) уже ориентирована на кубическую симметрию структуры соединения.

### 3.3. Расщепление кривых намагниченности при структурном фазовом переходе

Ранее в компьютерном эксперименте нами был отмечен факт расщепления температурных кривых намагниченности при температуре мартенситного перехода (см. рис. 7,б и рис. 8 в [41]). Поскольку система состоит из двух относительно слабосвязанных подсистем – структурной и магнитной, можно вначале найти минимумы свободной энергии для каждой подсистемы в отдельности, а потом учесть влияние их друг на друга.

Решения уравнений для равновесных значений структурных параметров порядка, описываемых потенциалом  $\Phi_s$ , выпишем в явном виде, например в форме [41]:

$$e_2 = 0, \quad e_3 = -\frac{1}{2c} \left( b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right),$$

$$e_2 = \pm \sqrt{\frac{3}{4c} \left( -a + \frac{b}{2c} \left( b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \right)}, \quad e_3 = \frac{1}{4c} \left( b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right). \quad (3.14)$$

Эти решения устойчивы в области температур ниже  $T_A$ . Кроме того, имеется нулевое решение  $e_2 = e_3 = 0$ , которое устойчиво при температурах выше  $T_M$ .

Уравнения для нахождения равновесных значений магнитных параметров порядка  $m_i$  ( $i = 1$  ( $x$ ),  $2$  ( $y$ ),  $3$  ( $z$ )), описываемых потенциалом  $\Phi_m$ , можно представить согласно (3.6) в виде

$$\frac{\partial \Phi_m}{\partial m_i} = m_i \left( \alpha + \delta m^2 + K (m^2 - m_i^2) \right) = 0, \quad (3.15)$$

где  $m^2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2$ .

Кроме очевидного нулевого решения эти уравнения содержат также ненулевые устойчивые решения [59]:

$$m_i = \pm \sqrt{\frac{-\alpha}{3\delta + 4K}}. \quad (3.16)$$

Всего имеется восемь перестановок знаков для различных компонент вектора намагниченности, причем каждая перестановка соответствует положительному или отрицательному направлению намагниченности вдоль одной из четырех главных диагоналей куба.

Несмотря на то, что часть свободной энергии  $\Phi_m$  (3.6) относится к чисто магнитной подсистеме, она все же неявным образом ощущает влияние симметрии структурной подсистемы. Оно заключается в том, что спонтанная намагниченность направлена вдоль одной из диагоналей куба. Это, однако, оправдано в том случае, когда магнитный фазовый переход происходит в аустенитной фазе, т.е. при условии  $T_c > T_M$ . Если же  $T_c < T_M$ , физически очевидно, что намагниченность при магнитном фазовом переходе по-прежнему стремится принять направление вдоль диагонали, но уже искаженной элементарной ячейки. В то же время в смешанной части свободной энергии  $\Phi_{sm}$  (3.7) отсутствует инвариант, аналогичный третьему слагаемому в  $\Phi_m$  (3.6), который отвечал бы за это свойство. Его можно дополнительно ввести в виде

$$K \left( m_1^2 m_2^2 \varepsilon_{zz} + m_2^2 m_3^2 \varepsilon_{xx} + m_3^2 m_1^2 \varepsilon_{yy} \right), \quad (3.17)$$

где  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ ,  $\varepsilon_{zz}$  – декартовы компоненты тензора деформаций (структурного параметра порядка).

Нетрудно убедиться, что выражение (3.17) удовлетворяет всем элементам симметрии куба и поэтому может быть включено в смешанную часть свободной энергии  $\Phi_{sm}$  (3.7). Вклад данного выражения сам по себе обеспечит направление намагниченности вдоль главной диагонали элементарной ячейки в низкосимметричной фазе. В переменных  $e_2$  и  $e_3$  с учетом определений (3.3), а также с учетом определения переменной

$$e_1 = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) / \sqrt{3}, \quad (3.18)$$

которая исключается с помощью адиабатической процедуры [59], выражение (3.17) приобретет вид

$$K \left( m_1^2 m_2^2 e_3 \sqrt{\frac{2}{3}} + m_2^2 m_3^2 \left( e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} - e_3 \frac{1}{\sqrt{6}} \right) + m_3^2 m_1^2 \left( e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} + e_3 \frac{1}{\sqrt{6}} \right) \right). \quad (3.19)$$

Важным отличием этой части смешанной свободной энергии является то, что в (3.7) магнитный параметр порядка входит во второй степени и влияет на сдвиг температуры  $T_c$ , в то время как (3.19) содержит четвертую степень магнитного параметра порядка и учитывает изменение направлений самих осей анизотропии. Коэффициент  $K$ , входящий в (3.6) и (3.19), может в принципе отличаться по величине, что указывает на различную силу поля анизотропии в высоко- и низкосимметричных фазах, но может и совпадать, что выгодно с точки зрения меньшего количества независимых констант модели.

#### 4. Флуктуационные переходы в сверхтонких пленках железо-иттриевого граната

В завершение отметим некоторую аналогию между структурными фазовыми переходами типа аустенит–мартенсит в объемных кубических сплавах (Гейслера) при изменении температуры и эффектами переключения в сверхтонких пленках железо-иттриевого граната при изменении по величине магнитного поля, направленного нормально к пленке, в области насыщения. В нулевом поле при ориентации одной из четырех осей главной диагонали куба нормально к пленке в такой системе имеется шесть равноправных по глубине (энергетическое вырождение) минимумов магнитной энергии [74].

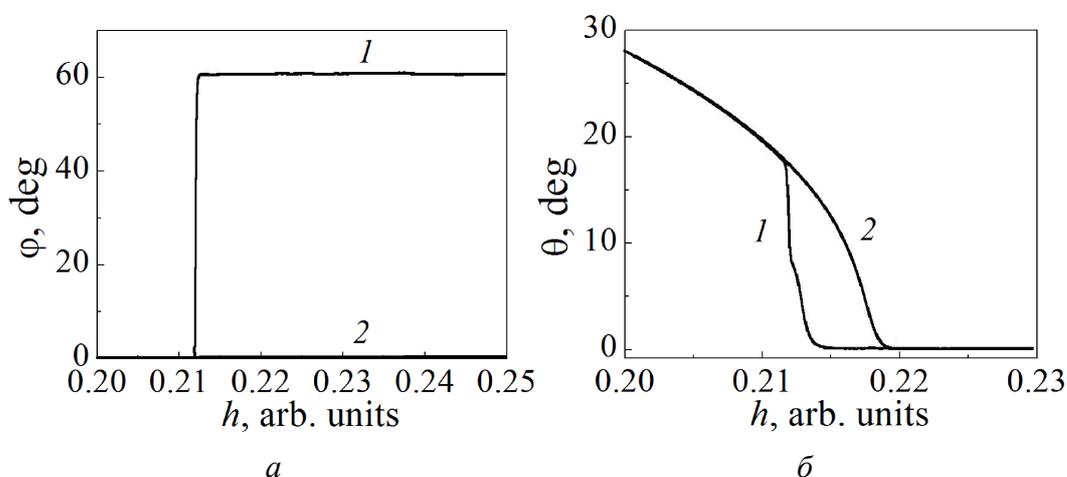
В магнитном поле компоненты магнитных моментов, сонаправленных с ним, усиливаются, так что в больших полях остается только три минимума. С увеличением поля направленная нормально к пленке ось легкого намагничивания, которая была полностью подавлена размагничивающим полем, вновь проявляет себя в виде отдельного состояния (минимума свободной энергии), и при еще большем поле система полностью переходит в это уже единственное состояние [75]. Таким образом, с точки зрения симметрии этот переход идентичен переходу из трех мартенситных состояний в объемных сплавах Гейслера в единственное аустенитное состояние.

При обратном переходе с уменьшением магнитного поля единственное состояние (аналог аустенитного состояния) с намагниченностью нормально к плоскости пленки переходит в одно из трех состояний (аналогов мартенситных состояний), описанных выше. Переход идет по сценарию фазового перехода первого рода, при этом имеется некоторая область сосуществования всех четырех фаз и соответственно гистерезис (рис. 4.1, б).

Для моделирования процесса использовалось уравнение типа Ланжевена со случайной функцией  $f$ , моделирующей тепловые флуктуации [74]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\gamma_{\theta} \frac{\partial U}{\partial \theta} + f(\theta), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\gamma_{\varphi} \frac{\partial U}{\partial \varphi} + f(\varphi). \quad (4.1)$$

Здесь  $\theta$ ,  $\varphi$  – соответственно полярный и азимутальный углы магнитного момента,  $U$  – энергия магнитной системы,  $\gamma_{\theta}$ ,  $\gamma_{\varphi}$  – кинетические коэффициенты.



**Рис. 4.1.** Кинетика углов магнитного момента при циклическом увеличении и уменьшении магнитного поля: *a* – азимутальный угол  $\varphi$ : *1* – начальное значение  $\varphi = 60^\circ$ , *2* – после перехода в одно из «мартенситных» состояний  $\varphi = 0$ ; *б* – полярный угол  $\theta$ : *1* – при уменьшении поля, *2* – при его увеличении

Поскольку в «аустенитном» состоянии азимутальный угол магнитного момента находится в безразличном положении равновесия, его эволюция будет определяться только тепловыми флуктуациями. В компьютерном эксперименте начальное значение азимутального угла выбиралось равным  $60^\circ$  (рис. 4.1,*a*). При снижении поля слабые флуктуации практически не влияют на текущее значение данного угла, и оно остается на этом уровне вплоть до точки перехода, после чего резко притягивается к нулевому значению. Очевидно, благодаря флуктуациям последнее текущее значение угла  $\varphi$  сдрейфовало в сторону притяжения «мартенситного» минимума с равновесным значением  $\varphi = 0$ . С таким же успехом оно могло сдрейфовать и в область притяжения «мартенситного» минимума с  $\varphi = 120^\circ$ . В целом при длительном нахождении системы в «аустенитном» состоянии все возможные текущие значения угла  $\varphi$  будут равномерно заполнять интервал  $0-360^\circ$ , и поэтому переход в один из трех «мартенситных» минимумов с  $\varphi$ , равным 0, 120 или  $240^\circ$ , будет происходить с одинаковой вероятностью.

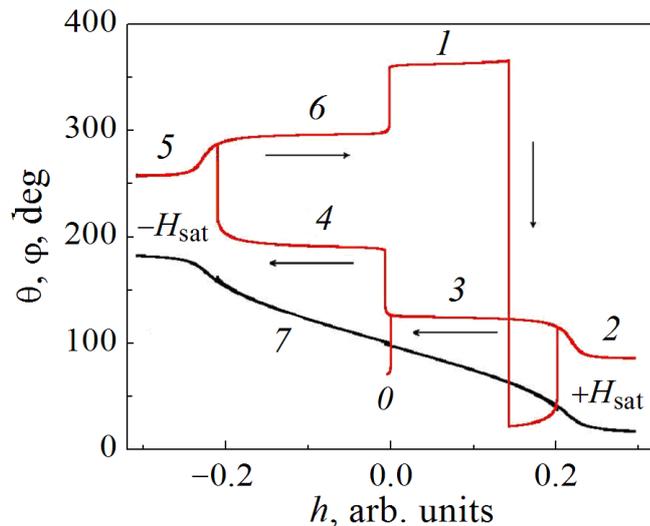
Отметим, что если эксперимент начать не из «аустенитного» состояния, а из любого «мартенситного», то при быстром циклическом изменении магнитного поля значение угла  $\varphi$  за время пребывания системы в «аустенитном» состоянии не успеет за счет флуктуаций сильно отклониться от первоначального значения, и система будет всегда строго возвращаться в то же

самое «мартенситное» состояние. Это открывает возможность экспериментального определения уровня тепловых флуктуаций.

В отсутствие магнитного поля флуктуационные переходы в пленках железо-иттриевого граната исследовались в работе [74]. Здесь же приведем результаты компьютерного моделирования интересного явления циклического перемагничивания [76]. Оно заключается в том, что при циклическом изменении магнитного поля, слегка ( $\sim 1^\circ$ ) отклоненного от нормали, ожидается круговое вращение магнитного поля приблизительно в плоскости пленки. В работе [76] такое поведение предсказывается на основании графика самого глубокого (основного) минимума энергии магнитной системы при текущем значении внешнего поля. В то же время система может некоторое время находиться в метастабильном состоянии, и реальный переход может иметь некоторую задержку. Поэтому представляет интерес исследовать реальное протекание перехода системы, исходя из системы эволюционных уравнений (4.1).

Начальное направление напряженности магнитного поля зададим углами  $\theta_H = 1^\circ$ ,  $\varphi_H = 75^\circ$  и будем циклически изменять величину магнитного поля в пределах от  $-H_{\text{sat}}$  до  $+H_{\text{sat}}$  ( $H_{\text{sat}}$  – поле насыщения). Стартуем при нулевом значении магнитного поля из минимума  $60^\circ$  (рис. 4.2, точка 0). С увеличением магнитного поля с постоянным шагом азимутальный угол возрастает до значения  $120^\circ$  (минимум 3), а потом со значения поля  $h = 0.22$  переходит приблизительно на уровень  $60^\circ$  и остается на нем вплоть до насыщения (минимум 2).

При изменении шага приращения на противоположный система начинает двигаться в противоположном направлении, проходя состояния (минимумы)



**Рис. 4.2.** Круговое вращение магнитного момента при циклическом изменении магнитного поля в пределах от  $-H_{\text{sat}}$  до  $+H_{\text{sat}}$ : 0 – начальная точка процесса. Минимумы энергии магнитной системы пронумерованы в порядке изменения азимутального угла  $\varphi$ , deg: 1 – 0 или 360, 2 – 60, 3 – 120, 4 – 180, 5 – 240, 6 – 300. 7 – график зависимости полярного угла  $\theta$

в последовательности 2, 3, 4, 5. Если в этот момент снова поменять знак приращения магнитного поля, то система двинется в обратном направлении, но теперь она будет проходить состояния (минимумы) в последовательности 5, 6, 1, 2. Если далее циклически повторять изменения магнитного поля, то магнитный момент будет неравномерно вращаться, перескакивая из одного минимума на другой. При этом  $z$ -компонента магнитного момента при каждом таком скачке (переходе) меняет свой знак на противоположный.

В заключение отметим, что вращение магнитного момента, описанное здесь, не связано с хиральностью среды, а определяется последовательностью фазовых переходов под действием внешнего магнитного поля.

Отметим также, не приводя иллюстраций, что аналогичный эффект имеет место при циклическом воздействии магнитного поля, но в малых полях. Однако в этом случае магнитный момент не вращается циклически по полному кругу  $360^\circ$ , а поворачивается на угол  $\pm 60^\circ$ , перескакивая между двумя соседними состояниями (ямами). При этом  $z$ -компонента магнитного момента изменяет свой знак на противоположный при каждом перескоке.

## 5. Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы и заключения.

1. Впервые представлен вариант неравновесной эволюционной термодинамики с учетом флуктуаций плотностей основных дефектов, а на ее базе разработана модель, описывающая один из возможных механизмов формирования двухмодового распределения зерен по размерам в процессе мегапластической деформации.

2. Предложено рассматривать пластическое (мегапластическое) движение наряду и по аналогии с тепловым движением как новый вид фундаментального движения. На основании этого развит статистический формализм, который может быть использован для обоснования по сути феноменологической теории неравновесной эволюционной термодинамики. В этом ряду аналогий стационарное состояние рассматривается как вид равновесного состояния, а сам факт его существования в реальных системах – как нулевое начало неравновесной эволюционной термодинамики.

3. Впервые на основании системы неоднородных уравнений неравновесной эволюционной термодинамики предложен критерий сверхпластической деформации, согласно которому при положительных значениях коэффициента диффузии дефектов протекает однородная деформация, а при отрицательном – развивается локализация дефектов (и деформации), что приводит к разрыву материала. Аналогичный критерий может быть использован и для оценки прочности материалов на разрыв.

4. Теоретически исследована задача флуктуационных переходов в области лабильности сплавов типа Гейслера при температуре с одинаковой глубиной аустенитной и трех мартенситных потенциальных ям. Кроме графиче-

ков зависимости структурных параметров порядка от времени, которые были исследованы автором и ранее, построены также аналогичные зависимости магнитных характеристик (компонент намагниченности и магнитной восприимчивости).

5. На основании расчетов показано, что спонтанный структурный фазовый переход в интервале температур  $T_M - T_A$  при условии  $T_c > T_A > T_M$  не сопровождается магнитным фазовым переходом, но магнитный момент реагирует на структурный переход тем, что скачком поворачивается на некоторый угол. Это дает основания для экспериментальной регистрации эффекта структурного спонтанного перехода. Отмечено, что эффект протекает по всему объему структурного домена, и поэтому колебания доменных границ, которые, конечно же, при этом имеют место, являются эффектами более низкого порядка.

6. На основании этих же представлений возможно объяснение эффекта, наблюдаемого С.П. Беляевым, когда за счет флуктуационных переходов в предмартенситной области при постоянной температуре с течением времени завершается фазовый переход. Это достигается, если потенциальный барьер, отделяющий аустенитное состояние от мартенситного, менее высокий, чем барьер, отделяющий мартенситное состояние от аустенитного. Поэтому система спонтанно легко преодолевает менее высокий барьер и тем самым завершает фазовый переход.

7. Продолжено изучение явления снятия энергетического вырождения мартенситных фаз за счет дальнедействующих полей структурных дефектов. При этом полагается, что структурные дефекты нарушают строгую симметрию высокосимметричной аустенитной и низкосимметричной мартенситной фаз. Подробно исследован случай специальной температурной зависимости коэффициента, пропорционального плотности структурных дефектов при квадрате одного из параметров порядка, который имеет ту же критическую температурную особенность, что и в теории Ландау. Показано, что в этом случае возможно существование скрытых состояний, а восстановление памяти формы реализуется при низких температурах за счет инициации перехода в скрытое состояние с помощью ультразвука или переменного магнитного поля.

8. Предложен дополнительный член свободной энергии четвертого порядка по намагниченности, который отвечает за направленность магнитного момента вдоль главной диагонали элементарной ячейки низкосимметричной фазы.

9. Установлена симметричная аналогия между структурными фазовыми переходами типа аустенит–мартенсит в сплавах Гейслера при изменении температуры и эффектами переключения (вынужденные фазовые переходы) в сверхтонких пленках железо-иттриевого граната при изменении нормального относительно пленки магнитного поля в области насыщения. Рассчитана кинетика циклического перемагничивания при небольшом откло-

нении направления магнитного поля от нормали к пленке, установлен круговой порядок обхода минимумов энергии для конкретного значения полярного угла магнитного поля.

1. *I.S. Aranson, V.A. Kalatsky, V.M. Vinokur*, Phys. Rev. Lett. **85**, 118 (2000).
2. *J. Rosam, P.K. Jimack, A.M. Mullis*, Phys. Rev. **E79**, 030601(R) (2009).
3. *A. Choudhury, B. Nestler*, Phys. Rev. **E85**, 021602 (2012).
4. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E81**, 051121 (2010).
5. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
6. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
7. *V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, A.N. Uksusnik, L.I. Yurchenko*, Mater. Trans. **47**, 694 (2006).
8. *Н.М. Власов, А.С. Гонтарь, В.А. Зазноба*, ЖТФ **71**, № 5, 63 (2001).
9. *Yu.N. Gornostyrev, I.K. Razumov, A.Ye. Yermakov*, J. Mater. Sci. **39**, 5003 (2004).
10. *I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov*, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 757 (2008).
11. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов, М.А. Захаров*, ФТВД **26**, № 3-4, 71 (2016).
12. *Ю.Д. Заворотнев, Л.С. Метлов, А.Ю. Захаров*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 2-1 (4), 49 (2017).
13. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов*, ФТТ **59**, 2266 (2017).
14. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов*, ФТТ **60**, 1348 (2018).
15. *A.Yu. Zakharov, A.A. Schneider, Yu.D. Zavorotnev, L.S. Metlov*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **441**, 012059 (2018).
16. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки вип. 2, 108 (2007).
17. *Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов*, ФТВД **7**, № 3, 58 (1997).
18. *Л.С. Метлов*, Металлофиз. новейшие технол. **29**, 335 (2007).
19. *Л.С. Метлов*, Известия РАН. Серия физическая **72**, 1353 (2008).
20. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов*, ФТТ **52**, 1090 (2010).
21. *I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov*, Tribology International **44**, 476 (2011).
22. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова*, Письма в ЖЭТФ **105**, 311 (2017).
23. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов, В.Н. Варюхин, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова*, Письма в ЖЭТФ **106**, 752 (2017).
24. *П. Гленсдорф, И. Пригожин*, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва (1973).
25. *K.F. Herzfeld, F.O. Rice*, Phys. Rev. **31**, 691 (1928).
26. *Н. Петров, Й. Бранков*, Современные проблемы термодинамики, Мир, Москва (1986).
27. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Часть 1, Наука, Москва (1995).
28. *В. Эткин*, Термокинетика. Тольятти: Международный академический бизнес пресс (1999).

29. *P. Van, J. Noneq. Therm.* **26**, 167 (2001).
30. *Л.С. Метлов, ФТВД* **27**, № 1, 42 (2017).
31. *Компьютеры и нелинейные явления. Информатика и современное естествознание*, А.А. Самарский (ред.), Наука, Москва (1988).
32. *О.А. Кайбышев, Сверхпластичность промышленных сплавов*, Metallurgia, Москва (1984).
33. *А.А. Пресняков, Локализация пластической деформации*, Машиностроение, Москва (1983).
34. *Р.А. Васин, Ф.У. Еникеев, Введение в механику сверхпластичности*, Гилем, Уфа (1998).
35. *Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, ЖТФ* **75**, № 12, 102 (2005).
36. *Л.С. Метлов, М.М. Мышляев, ФТВД* **27**, № 2, 62 (2017).
37. *L.S. Metlov, arXiv:1309.6791v1 [cond-mat. stat-mech]*.
38. *L.S. Metlov, arXiv:1505.03727 [cond-mat. stat-mech]*.
39. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, Вестник Челябинского государственного университета № 22 (327). Физика (вып.21)*, 15 (2015).
40. *Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД* **28**, № 1, 46 (2018).
41. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД* **28**, № 1, 62 (2018).
42. *Q.-W. Jiang, X.-W. Li, Mater. Sci. Eng.* **A546**, 59 (2012).
43. *F.S.J. Poggiali, E.B. Figueiredo, M.T.P. Aguilar, P.R. Cetlin, Mater. Res.* **15**, 312 (2012).
44. *O. Sedivy, V. Benes, P. Ponizil, P. Kral, V. Sklenicka, Image Anal. Stereol.* **32**, 65 (2013).
45. *И.Г. Бродова, А.Н. Петрова, И.Г. Ширинкина, Известия РАН. Серия физическая* **76**, 1378 (2012).
46. *И.Г. Бродова, И.Г. Ширинкина, А.Н. Петрова, О.В. Антонова, В.П. Пиллюгин, ФММ* **111**, 659 (2011).
47. *Г. Николис, И. Пригожин, Познание сложного*, Мир, Москва (1990).
48. *Л.С. Метлов, Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки № 2*, 70 (2016).
49. *H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A. Hasnaoui, Adv. Eng. Mater.* **5**, 345 (2003).
50. *H.M. Zbib, T. Diaz de la Rubia, International Journal of Plasticity* **18**, 1133 (2002).
51. *C. Lemarchand, B. Devincre, L.P. Kubin, J. Mech. Phys. Solids* **49**, 1969 (2001).
52. *В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов*, Metallurgia, Москва (1986).
53. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций*, ТЕАН, Донецк (2003).
54. *Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства*, Академкнига, Москва (2007).
55. *B.B. Straumal, A.R. Kilmatetov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zięba, A. Korneva, D.A. Molodov, Mater. Lett.* **118**, 111 (2014).
56. *П.А. Хаймович, Вопросы атомной науки и техники № 4*, 149 (2006).
57. *Л.С. Метлов, А.М. Глезер, XIV Международный семинар «Структурные основы модификации материалов» МНТ-XIV, 13–15 июня, 2017, Обнинск, с. 149–152.*
58. *R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.P. Menushenkov, A.V. Shalimova, O.V. Chernysheva, N.V. Umnova, Mater. Design* **135**, 77 (2017).

59. *A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchel'nikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani*, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
60. *E. Patoor, D.C. Lagoudas, P.B. Entchev, L.C. Brinson, X. Gao*, Mechanics of Materials **38**, 391 (2006).
61. *L.M.A. Bettencourt*, Phys. Rev. **D63**, 045020 (2001).
62. *А.З. Паташинский, В.Л. Покровский*, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
63. *Л.С. Метлов, А.Г. Петренко*, ФТВД **28**, № 3, 46 (2018).
64. *Д. Рюэль*, Статистическая механика. Строгие результаты, Мир, Москва (1971).
65. *P. Mazur*, Physica **A274**, 491 (1999).
66. *J.M. Rubi, A. Gadomski*, Physica **A326**, 333 (2003).
67. *D. Reguera, J.M. Rubi, J.M.G. Vilar*, J. Phys. Chem. **B109**, 21502 (2005).
68. *A. Gadomski, J. Siódmiak, I. Santanaria-Holek, J.M. Rubi, M. Ausloos*, Acta Phys. Polonica **B36**, 1537 (2005).
69. *J.M. Rubi*, Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti: Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali **86**, 1 (2008).
70. *Ю.И. Непочатых, Л.С. Метлов*, Тезисы докладов VII Байкальской Международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии», 24–28 августа 2018 г., Иркутск, с. 29–30.
71. *С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, Е.С. Демидова, А.М. Иванов, А.В. Шеляков, В.А. Андреев*, Тезисы докладов X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2018), 29 октября–2 ноября 2018 г., Черноголовка, с. 34.
72. *Л.С. Метлов*, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5 (11), 88 (2018).
73. *L.S. Metlov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov*, Book of Abstracts «Moscow International Symposium of Magnetism» (MISM), 1–5 July 2017, Moscow, p. 481.
74. *Л.С. Метлов, В.Д. Поймапов*, ФТВД **27**, № 3, 63 (2017).
75. *В.Ф. Шкарь, Е.И. Николаев, В.Н. Саятин, В.Д. Поймапов*, ФТТ **46**, 1043 (2004).
76. *V. Poimanov, Yu. Nepochatykh, V. Koledov, V. Shavrov*, EPJ Web of Conferences **185**, 02018 (2018).

*L.S. Metlov*

## FLUCTUATION AND NOISE EFFECTS IN DIFFERENT PHYSICAL SYSTEMS

From the unified viewpoint, fluctuation and noise effect are analyzed in metals and alloys subjected to severe plastic deformations and in the materials with shape memory effects during structural and magnetic phase transitions. Numerical calculations use Langevin-like equations, which are formed by addition of accidental sources to the regular equations of nonequilibrium evolution thermodynamics or to the evolution Landau-Khalatnikov equation. On the basis of these equations, a model of formation of two-mode (with respect to the grain size) structure of metals under severe plastic deformation is derived, and a statistical variant of nonequilibrium evolution thermodynamics is

developed. It is found that the fluctuation transitions between different energetically-similar structural states are possible in the region of the martensite transition at a lower temperature of the transition as compared to Curie temperature. The fluctuation transitions are accompanied by jump-like change of magnetic moment direction.

**Keywords:** magnetic and structural phase transitions, dynamical and relaxation equations, Langevin equation, acoustic impulse

**Fig. 2.1.** Arrival in the steady state from different initial positions:  $a$  – grain boundary densities,  $\bar{\sigma}$  – dislocation densities. Dashed lines mark the steady states, the model parameters are listed in [6]

**Fig. 2.2.** Defect formation in the course of SPD:  $a$  – defect kinetics ( $1$  – grain boundary density,  $2$  – dislocation density);  $\bar{\sigma}$  – strengthening law. The model parameters and smooth curves are as reported in [6]

**Fig. 2.3.** The effective intrinsic energy  $U$  vs the grain boundary density  $h_g$  at  $h_D = 8.7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1}$

**Fig. 2.4.** Smooth evolution (without fluctuations) of the grain boundary density ( $a$ ) and dislocation density ( $\bar{\sigma}$ ):  $1$  – start from the area of low density of grain boundaries and dislocations (coarse-grained structure),  $2$  – start from the area of high density of grain boundaries and dislocations (fine-grained structure)

**Fig. 2.5.** Random kinetics of the density of grain boundaries ( $a$ ) and dislocations ( $\bar{\sigma}$ ):  $1, 2$  – the first steady state (coarse-grained structure) and the second steady state (fine-grained one), respectively

**Fig. 3.1.** Structure of the lability area in a Heussler alloy. The insets illustrate the potential patterns of free energy with respect to the main diagonal of the cube at the temperature of  $T_M, T_{eq}$  and  $T_A$  [60]

**Fig. 3.2.** Free energy pattern ( $a$ ) and phase trajectories of the stem evolution on the plane of order parameters  $e_2$  and  $e_3$  ( $\bar{\sigma}$ ) in the lability area at the temperature of 155 K:  $\theta$  – austenitic minimum;  $1, 2, 3$  – martensite minima

**Fig. 3.3.** Evolution of order parameters  $e_2$  and  $e_3$  in the lability area at the temperature of 155 K,  $\theta-3$  – the same as in Fig. 3.2

**Fig. 3.4.** Evolution of magnetization components  $m_1, m_2$  ( $a$ ) and  $m_3$  ( $\bar{\sigma}$ ) at the temperature of 155 K:  $1 - m_1, 2 - m_2, 3, 4$  – moving average for  $1$  and  $2$

**Fig. 3.5.** Evolution of the diagonal component of magnetic susceptibility tensor ( $a$ ) and the non-diagonal one ( $\bar{\sigma}$ ) at the temperature of 155 K. In image  $\bar{\sigma}$ , the gray curve is the moving average

**Fig. 3.6.** Free energy shape at the varied temperature, K:  $a - 145, \bar{\sigma} - 150, \sigma - 156$

**Fig. 3.7.** Evolution of order parameters  $e_2$  and  $e_3$  under cooling at low ( $a$ ) and high ( $\bar{\sigma}$ ) fluctuation level

**Fig. 3.8.** Transition of the system to the ground state with respect to parameters  $e_2$  and  $e_3$  under cooling combined with ultrasound effect ( $a$ ) and alternating magnetic field ( $\bar{\sigma}$ )

**Fig. 3.9.** Cross-sections of phase trajectories of the system evolution under cooling combined with ultrasound ( $a, \bar{b}$ ) and alternating magnetic field ( $\bar{e}, \bar{z}$ ) on planes  $e_2-e_3$  ( $a, \bar{e}$ ) and  $m_1-m_2$  ( $\bar{b}, \bar{z}$ )

**Fig. 4.1.** Kinetics of magnetic moment angles at cyclic increase and decrease in the magnetic field:  $a$  – azimuth angle  $\varphi$ : 1 – the initial value of  $\varphi = 60^\circ$ , 2 – after the transition to a «martensitic» state  $\varphi = 0$ ;  $\bar{b}$  – polar angle  $\theta$ : 1 – under field decrease, 2 – under field increase

**Fig. 4.2.** Circular rotation of the magnetic moment under cyclic magnetic field ranging from  $-H_{\text{sat}}$  to  $+H_{\text{sat}}$ .  $\theta$  is the starting point of the process. The energy minima of the magnetic system are numerated with respect to azimuth angle  $\varphi$ , deg: 1 – 0 or 360, 2 – 60, 3 – 120, 4 – 180, 5 – 240, 6 – 300. 7 is the plot of polar angle  $\theta$