

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. Ломоносова

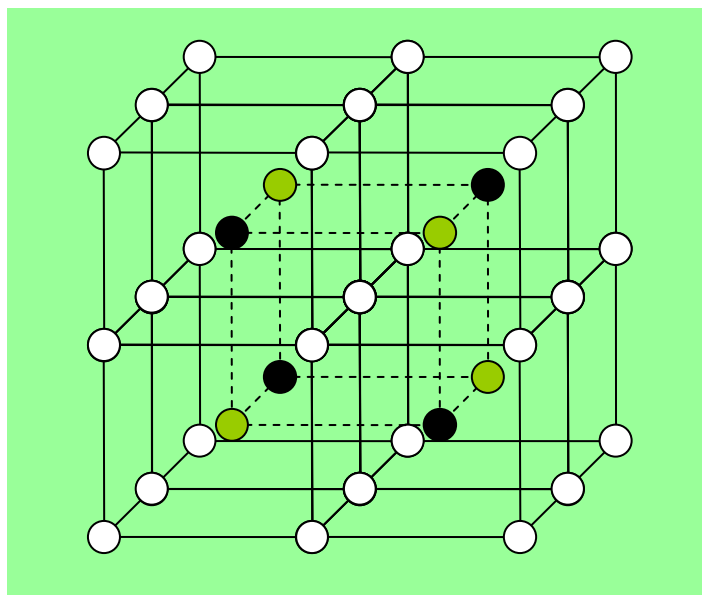
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А.Г. Хунджуа

**ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И
СВЕРХУПРУГОСТЬ**

Учебное пособие



Москва 2010

УДК 539.199, 66 018.2

Учебное издание

Рецензент:

профессор, доктор физ.-мат. наук А.С.Илюшин

Печатается по решению методической комиссии кафедры физики твердого тела

А.Г. Хунджуа

Эффект памяти формы и сверхупругость –

М.: Физический факультет МГУ, 2010. –32 с.: 19. илл.

Учебное пособие освещает два раздела специального курса «Структурные превращения в сплавах с эффектами памяти формы», читаемого в 10-м семестре студентам кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ, и знакомит их с основными закономерностями мартенситных превращений и неупругими явлениями в металлических сплавах с эффектами памяти формы.

Учебное пособие рассчитано на студентов физических и др. естественнонаучных факультетов университетов, обучающихся по специальности 010600 «Физика конденсированного состояния вещества» по специальностям, связанным с вопросами кристаллографии, материаловедения, физики и химии металлов.

ББК 22.37

Структурные превращения в сплавах с эффектами памяти формы.

Ч. 1. Эффект памяти формы и сверхупругость

Подписано к печати 12.11. 2010.

Формат 60 × 90 1/16. Печать офсетная. Объем 2 печ. л.

Тираж 30 экз. Зак. 182.

Отдел оперативной печати Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

119 991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Телефон: (495) 939-31-60.

© Хунджуа А.Г. 2010.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Термоупругие мартенситные превращения и эффекты памяти формы в металлических сплавах	2
§ 1.1. История открытия эффекта памяти формы в металлических сплавах	2
§ 1.2. Мартенситные превращения	4
1. Основные закономерности мартенситных превращений	4
2. Кристаллографическая теория мартенситных превращений	6
3. Механизмы реализации полиморфизма.	8
§ 1.3. Кинетика мартенситных превращений	8
1. Характеристические температуры термоупругих превращений	8
2. Особенности мартенситных превращений с взрывной кинетикой .	10
§ 1.4. Кристаллическая структура сплавов с термоупругим мартенситным превращением	12
1. Перестройка структуры при мартенситном превращении	12
2. Расчёт структурного фактора	15
3. Кристаллографическая обратимость мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной структурой	16
§ 1.5. Изменение формы при мартенситном превращении и самоаккомодация мартенситных кристаллов	18
Глава 2. Механизмы неупругой деформации и эффектов памяти в металлических сплавах	20
§ 2.1. Неупругая деформация двойникованием и скольжением	20
1. Упругая и неупругая деформация	20
2. Деформация скольжением	21
3. Деформация двойникованием	22
4. Формоизменение при мартенситном превращении	23
5. Мартенсит напряжения	25
6. Мартенсит деформации	26
7. Деформация мартенсита охлаждения	26
§ 2.2. Классификация эффектов памяти формы в металлических сплавах . . .	26
1. Сверхупругость и односторонний эффект памяти формы	28
2. Обратимый эффект памяти формы.	29
3. Эффекты памяти при деформации мартенситных кристаллов	30
§ 2.3. Условия обратимости неупругой деформации	31
Литература.	33

ГЛАВА 1

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

§ 1.1 История открытия эффекта памяти формы в металлических сплавах

В основе эффектов памяти формы и сверхупругости лежит термоупругое мартенситное превращение, открытое в 1949 г. академиком Г.В. Курдюмовым и его учениками в сплавах *Cu-Al-Ni* и *Cu-Sn*. Суть явления кратко сформулирована в тексте открытия, зарегистрированного Госкомитетом СССР по делам изобретений и открытий: «установлено неизвестное ранее явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа, заключающееся в образовании упругих кристаллов мартенсита, границы которых в интервале температур превращения при изменении температуры и (или) поля напряжений перемещаются в сторону мартенситной или исходной фазы с одновременным обратимым изменением геометрической формы образующихся областей твердого тела».

Эффект памяти формы (восстановление первоначальной формы образца после неупругой деформации и последующего нагрева) был экспериментально обнаружен Л. Чангом и Т. Ридом в 1951 г. в сплаве *Au-Cd*. Важность и практическая ценность этого открытия стали ясны на рубеже 50-х - 60-х годов прошлого века после обнаружения эффектов памяти формы в сплавах *Ti-Ni* и *Cu-Al*. Доступность этих материалов и ярко выраженный эффект памяти перенесли проблему использования новых материалов в область практического материаловедения. С тех пор эффекты памяти формы наблюдали на сплавах многих систем: *Cu-Zn*, *Cu-Zn-Al*, *Cu-Zn-Si*, *Cu-Zn-Sn*, *Cu-Al*, *Cu-Al-Ni*, *Cu-Mn-Al*, *Mn-Cu*, *Fe-Mn-Si*, *In-Tl*, *Ni-Al*, *Fe-Pt* и др.

Эффект памяти формы можно определить как способность металла изменять и восстанавливать свою исходную форму по структурным механизмам, отличным от механизма классической упругой деформации (закон Гука). Другими словами эффект памяти формы представляет собой одно из проявлений полной или частичной обратимости неупругой деформации. Классификация материалов с памятью позволяет установить связь эффекта памяти формы с фазовыми превращениями мартенситного типа.

Мартенситные превращения являются распространенным явлением — достаточно сказать, что они представляют собой основной механизм реализации полиморфизма и имеют место в чистых металлах (*Mn*, *Fe*, *Ti*, *Zr*, *Co*, *Li*, *U*, *Sr*, *Ce* и др.), интерметаллических соединениях, металлических

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

твердых растворах замещения и внедрения (таблица 1.1), а также ионных и органических кристаллах.

Таблица 1.1

Структурные характеристики мартенситных превращений в сплавах с эффектами памяти формы (упорядоченная структура аустенита)

Состав сплава	Тип упорядочения аустенита	Изменение структуры при мартенситном превращении	Обратимость неупругой деформации
<i>AuCd</i>	<i>B2</i>	$B2 \rightarrow R,$ $B2 \rightarrow 2H, 9R$	+
<i>AgCd,</i>	<i>B2</i>	$B2 \rightarrow m2H (B19')$	+
<i>CuZn, AgZn</i> <i>AuZn</i>	<i>B2</i>	$B2 \rightarrow 2H, 3R$ $B2 \rightarrow 9R, m9R$	+
<i>CuAuZn₂</i>	<i>L2₁</i>	$L2_1 \rightarrow 18R$	+
<i>Cu-Sn</i>	<i>DO₃</i>	$\beta(DO_3) \rightarrow 2H, 18R$	+
<i>Cu-Al,</i> <i>Cu-Al-Ni</i>	<i>DO₃</i>	$\beta(DO_3) \rightarrow 18R$	+
<i>TiAu, TiPt,</i> <i>TiPd</i>	<i>B2</i>	$B2 \rightarrow B19$	+
<i>TiNi</i>	<i>B2</i>	$B2 \rightarrow m2H (B19'), R$	+
<i>Fe₃Pt</i>	<i>L1₂</i>	$L1_2 \rightarrow БЦТ$	+
<i>Ni-Al</i>	<i>B2</i>	$B2 \rightarrow 3R$	+
<i>Ni₂MnGa</i>	<i>L2₁</i>	$L2_1 \rightarrow ОЦТ$	+
<i>Mn-Cu, Mn-Fe,</i> <i>Mn-Ge, Mn-Ni</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\GammaЦК \rightarrow \GammaЦТ$	+
<i>In-Tl</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\GammaЦК \rightarrow \GammaЦТ$	+
<i>Fe-Pd</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\GammaЦК \rightarrow \GammaЦТ \rightarrow ОЦТ$	+
<i>Fe-C</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\GammaЦК \rightarrow ОЦТ$	-
<i>Fe-Mn, Fe-Ni</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\GammaЦК \rightarrow ОЦК$	-
<i>Ti-Ta, Ti-Nb</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\beta-ОЦК \rightarrow \alpha''-OP$	+
<i>Zr-Ta, Zr-Nb</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\beta-ОЦК \rightarrow \alpha''-OP$	+
<i>Ti-V</i>	Неупорядоченная <i>A1</i>	$\beta-ОЦК \rightarrow \alpha'-ГПУ$	-

§ 1.2 Мартенситные превращения

Мартенситные превращения можно разделить на термоупругие и нетермоупругие (превращения с взрывной кинетикой). Для понимания причин возникновения сверхупругости и эффектов памяти следует провести сравнение характерных особенностей этих двух типов мартенситных превращений, но вначале остановимся на общих закономерностях мартенситных превращений.

1. Основные закономерности мартенситных превращений.

Мартенситным превращениям присущи следующие характерные особенности, на основании которых они могут быть выделены из более широкого класса фазовых превращений в твердом состоянии. К ним относятся:

1. **Бездиффузионность превращений** - концентрация элементов в исходной и мартенситной фазах одинакова. Перестройка кристаллической решетки при мартенситных превращениях происходит посредством сдвиговой деформации на основе кооперативного движения атомов, подразумевающего взаимно однозначное соответствие между узлами кристаллических решеток исходной фазы и мартенсита. Если исходные фазы имеют атомно-упорядоченную структуру, то упорядоченность сохраняется и в мартенситной фазе.

2. Превращение характеризуется **деформацией формы**, которую можно обнаружить по появлению поверхностного рельефа на полированной поверхности образца после протекания превращения. Деформация формы объясняет и преломление первоначально прямолинейных царапин на границах исходной и мартенситной фазами (рис. 1.1).

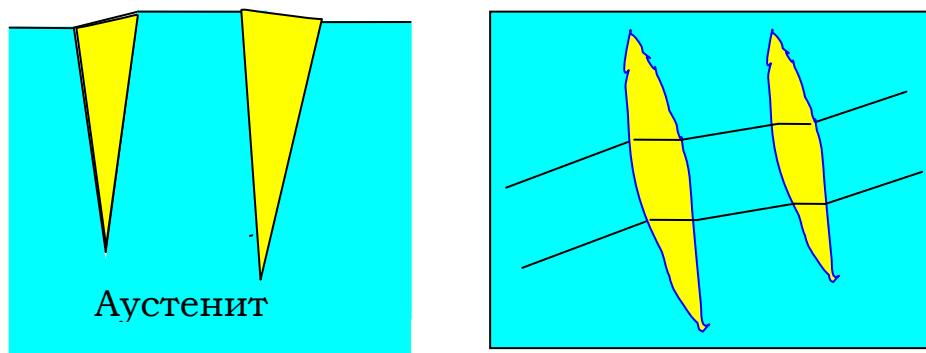
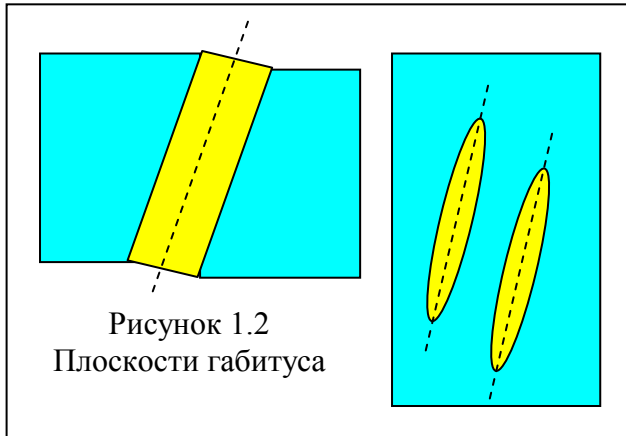


Рисунок 1.1

Появление поверхностного рельефа и преломление царапин при мартенситном превращении

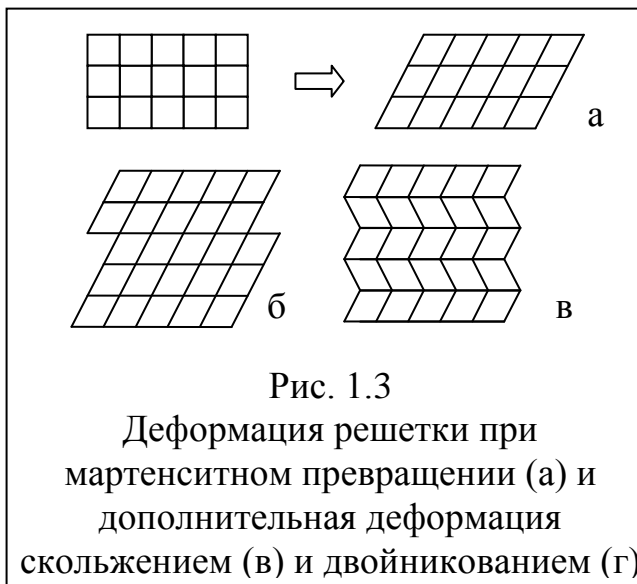
3. Кристаллы мартенсита имеют характерную форму пластины с малым отношением толщины к другим линейным размерам, и *плоскость габитуса* (рис. 1.2), ориентированную определенным образом относительно решеток исходной и мартенситной фаз; плоскость габитуса является специфической характеристикой превращения в каждом конкретном сплаве. Если мартенситная пластина пронизывает монокристалл аустенита насквозь, то межфазная граница



является плоской; если мартенситные кристаллы заключены внутри аустенитной матрицы, то, как правило, они имеют форму двояковыпуклой линзы (чечевицы).

4. Взаимная ориентация кристаллических решеток исходной и мартенситной фаз подчиняются *строгому ориентационному соотношению*.

5. Наличие в кристаллической решетке структурных дефектов – *двойников и дефектов упаковки*. В дополнение к деформации, связанной с изменением типа кристаллической решетки, добавляется деформация двойникованием или скольжением, которая частично или полностью компенсирует макроскопическое



изменение формы при мартенситном превращении (рис. 1.3).

Таким образом, важнейшими характеристиками мартенситных превращений являются параметры решетки мартенсита, плоскость габитуса, ориентационное соотношение, система двойникования.

Необходимым условием кооперативного движения атомов при мартенситном превращении, является когерентность (или частичная когерентность) решеток аустенита и мартенсита на фронте роста -

межфазной границе. Механизм мартенситного превращения путём скольжения когерентной межфазной границы автоматически обеспечивает слабую зависимость подвижности границы от температуры – важнейшую особенность мартенситных превращений. Межфазная граница является полностью когерентной, если соприкосновение осуществляется по плоской поверхности

раздела (необязательно рациональной), общей для решеток обеих фаз. При этом на межфазной границе атомные ряды и плоскости решеток не прерываются, а лишь меняют свое направление (примером идеальной когерентной границы является плоскость двойникования). Полностью когерентные межфазные границы между кристаллами существенных размеров – явление достаточно редкое. Но при незначительном несоответствии решеток когерентность на некоторой площади может поддерживаться за счёт возникновения упругих напряжений. Полукогерентная граница характеризуется чередованием когерентных участков и участков, на которых накопившиеся несоответствия устраняются за счёт, например, формирования краевых дислокаций.

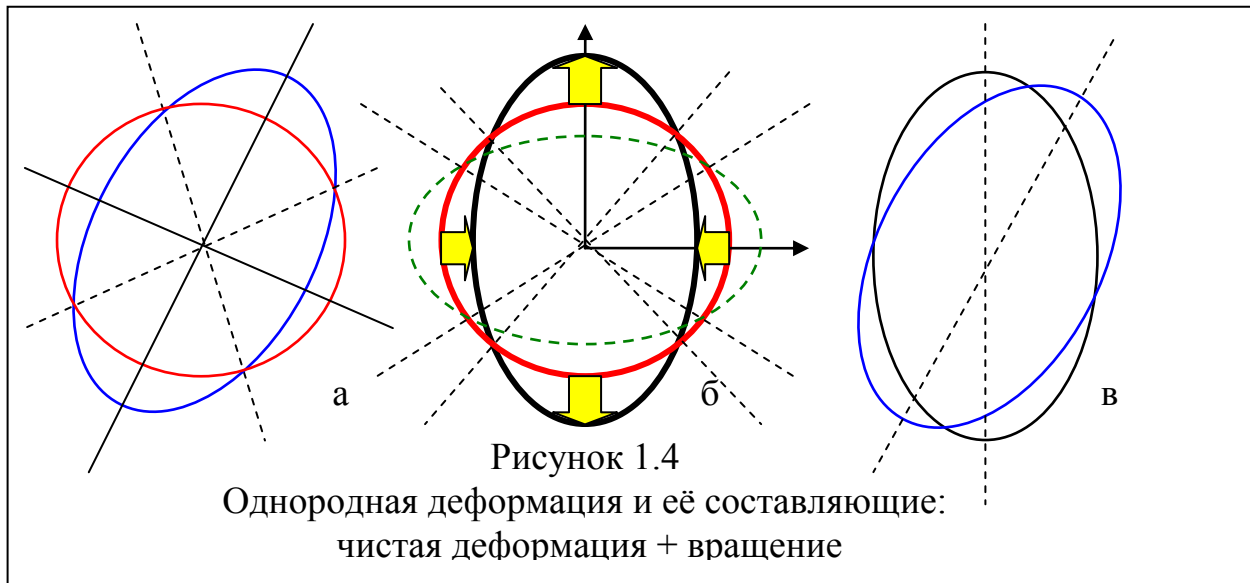
При скольжении полностью когерентной межфазной границы преобразованная область кристалла испытывает деформацию, величина которой подобна деформации элементарной ячейки.

2. Кристаллографическая теория мартенситных превращений.

Основная задача кристаллографической (феноменологической) теории мартенситных превращений: исходя из знания параметров решетки аустенита и мартенсита, а также заданной или предполагаемой деформации решетки, рассчитать дополнительную деформацию с инвариантной решеткой - систему скольжения или двойникования. Деформация с инвариантной решеткой в сумме с деформацией решетки составляет деформацию с инвариантной плоскостью, анализируя которую можно найти плоскость габитуса (инвариантная плоскость), направления и величины макросмещений, поворот кристалла мартенсита как целого, и, в конечном итоге, найти ориентационное соотношение. Феноменологическая теория мартенситных превращений находится в соответствии с критерием минимума упругой энергии. Так, путём минимизации упругой энергии эллипсоидального кристалла мартенсита в упругой матрице на основе теории Эшелби позволила рассчитать ориентационное соотношение и систему двойникования для α -мартенсита в титановых сплавах, которое согласуется как с результатами феноменологической теории так и с экспериментом.

Поскольку выбор базиса кристаллических решеток неоднозначен, можно в качестве элементарных ячеек решеток аустенита и мартенсита взять ячейки с одинаковым числом атомов. Такие элементарные ячейки преобразуются друг в друга путем однородной деформации, которая математически описывается с помощью системы линейных уравнений (аффинное преобразование): некоторый вектор решетки мартенсита $|x\rangle = |x_1 \ x_2 \ x_3\rangle$ превращается в вектор $|y\rangle$:
$$y_j = a_{j1}x_1 + a_{j2}x_2 + a_{j3}x_3 \quad \text{или} \quad |y\rangle = \hat{A}|x\rangle.$$
 В некоторых случаях соотношение между решетками аустенита и мартенсита кроме однородной деформации

(аффинного преобразования) включает перемещения групп атомов внутри элементарной ячейки - «перетасовки».



При однородной деформации сфера единичного радиуса превращается в трехосный **эллипсоид деформации** (рис. 1.4). Деформацию можно разложить на две составляющие - чистую деформацию и вращение. При чистой деформации главные оси не поворачиваются, а лишь меняют свою длину в η_1 , η_2 , η_3 раз. Соответствующие удлинения $\{(\eta_1 - 1); (\eta_2 - 1); (\eta_3 - 1)\}$ называются главными деформациями. Интерес представляет собой и **эллипсоид обратных деформаций** - фигура, которую однородная деформация преобразует в сферу единичного радиуса (пунктирный эллипс на рис. 1.4. б).

В системе координат, связанной с главными осями деформации, уравнения единичной сферы, эллипсоида деформации и эллипсоида обратной деформации имеют вид:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1; \quad (1.1)$$

$$\frac{x_1^2}{\eta_1^2} + \frac{x_2^2}{\eta_2^2} + \frac{x_3^2}{\eta_3^2} = 1; \quad (1.2)$$

$$\eta_1^2 x_1^2 + \eta_2^2 x_2^2 + \eta_3^2 x_3^2 = 1. \quad (1.3)$$

Решение систем уравнений (1.1), (1.2) и (1.1), (1.3) позволяют выявить направления, вдоль которых деформация не меняет длин векторов. Эти направления лежат на конических поверхностях, проходящих через пересечения единичной сферы с эллипсоидом деформации и эллипсоидом обратной деформации, и удовлетворяют уравнениям:

$$\left(1 - \frac{1}{\eta_1^2}\right)x_1^2 + \left(1 - \frac{1}{\eta_2^2}\right)x_2^2 + \left(1 - \frac{1}{\eta_3^2}\right)x_3^2 = 0 \quad (1 - \eta_1^2)x_1^2 + (1 - \eta_2^2)x_2^2 + (1 - \eta_3^2)x_3^2 = 0.$$

Если одна из главных деформаций равна нулю, а две другие имеют разные знаки, то конические поверхности вырождаются в плоскости, которые, в конечном счете, и определяют инвариантную плоскость.

3. Механизмы реализации полиморфизма

В силу бездиффузионности мартенситных превращений их можно рассматривать как один из механизмов реализации полиморфизма - явления существования вещества в различных кристаллических модификациях. В области низких температур, где скорость диффузии пренебрежимо мала, мартенситный механизм перестройки является единственно возможным.

Термин мартенситное превращение говорит лишь о сдвиговом механизме перестройки кристаллической решетки в результате потери устойчивости структуры по отношению к определенному типу сдвиговых волн. Физические причины потери устойчивости кристаллической решетки могут быть различными. Так, в сплавах системы *Mn-Cu* мартенситное превращение *ГЦК* → *ГЦТ* связано с магнитным упорядочением по антиферромагнитному типу, а в сверхпроводящих соединениях со структурой β -вольфрама (*AI5*), таких как *Nb₃Ge*, - с изменениями в зонной структуре электронной подсистемы.

В области высоких температур наряду с мартенситным превращением возможна перестройка решетки и по диффузионному механизму, когда рост кристаллов второй фазы осуществляется путем миграции отдельных атомов к межфазной границе (массивные превращения). Более того, в таких металлах как титан, цирконий, гафний в зависимости от скорости охлаждения перестройка решетки β -*ОЦК* → α -*ГПУ* может протекать и по мартенситному механизму, и по механизму массивного превращения.

В заключение данного параграфа стоит заметить, что термин «мартенсит» происходит от фамилии немецкого металлурга Адольфа Мартенса (1850-1914), впервые наблюдавшего под оптическим микроскопом специфическую структуру закаленной стали.

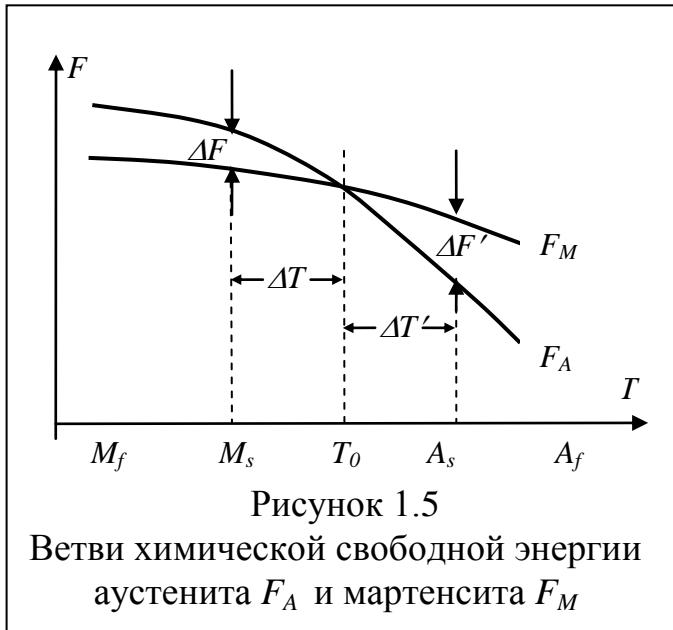
§ 1.3 Кинетика мартенситных превращений

1. Характеристические температуры термоупругих превращений.

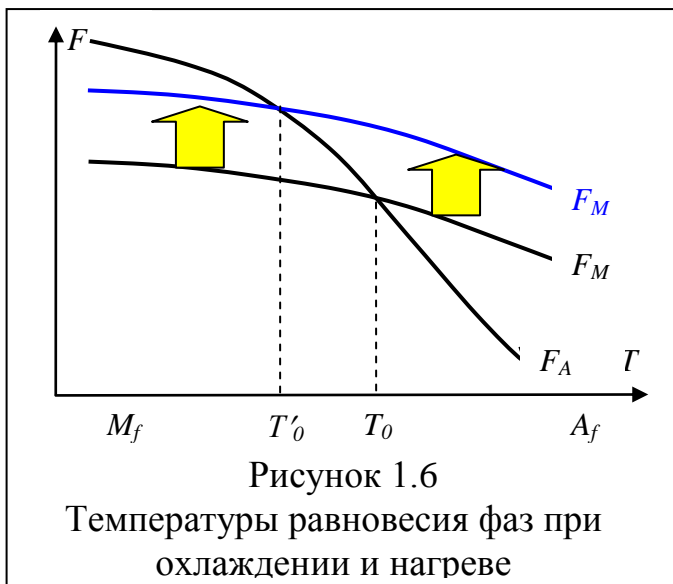
По кинетике мартенситные превращения подразделяются на термоупругие и взрывные. Мартенситное превращение является фазовым переходом I рода со всеми его типичными особенностями - областью двухфазного равновесия, экзо- и эндотермическими эффектами, температурным гистерезисом, величина которого может составлять единицы и десятки градусов для термоупругих превращений, или сотни градусов для превращений с взрывной кинетикой. Как и другие фазовые переходы I рода, мартенситные превращения характеризуются температурой равновесия фаз T_0 , определяемой пересечением ветвей химической свободной энергии, т.е. энергии непосредственно связанной с координацией атомов в кристаллических структурах исходной аустенитной F_a и мартенситной F_m фаз (рис.1.5). При достаточном переохлаждении системы ниже температуры равновесия фаз T_0 мартенситное превращение протекает

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

путём зарождения и роста, причем скорость роста может быть очень велика, достигая величин порядка скорости звука в кристаллической среде.



мартенситное превращение начаться не может. Во всех известных системах вклад нехимической свободной энергии играет существенную роль, и мартенситные превращения начинаются при температуре M_s ниже температуры равновесия фаз T_0 .



M_f , который должен учитываться при рассмотрении обратного превращения. Этот вклад сдвигает ветвь свободной энергии мартенсита вверх, в результате чего точка пересечения ветвей свободной энергии аустенита и мартенсита смещается в область низких температур (рис.1.6). В результате положение

Необходимость переохлаждения ниже T_0 для начала реализации мартенситного превращения связана с тем, что полная свободная энергия двухфазной системы должна учитывать еще и вклад энергии нехимической природы (энергия поверхности раздела фаз, энергия упругой и неупругой деформации зародыша мартенситной фазы и окружающего его аустенита). Если разность химических свободных энергий аустенита и мартенсита ΔF не превышает указанной свободной энергии нехимической природы,

Аналогично, обратное превращение мартенсита в аустенит требует перегрева и начинается при температуре A_s выше температуры равновесия фаз. Следует обратить внимание на то, что температура равновесия фаз при обратном превращении T'_0 в общем случае должна быть ниже температуры равновесия фаз при прямом превращении T_0 . Такая ситуация обусловлена вкладом нехимической свободной энергии, присущей мартенситу при температурах ниже

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ

характеристических точек на шкале температур оказывается не вполне однозначным. Однако должны выполняться следующие соотношения:

$$M_f < M_s < T_0 < A_f; \quad T'_0 < T_0; \quad M_f < T'_0 < A_s < A_f.$$

Объединение этих неравенств определяет две последовательности:

$$A_f > A_s > T_0 > T'_0 > M_s > M_f,$$

реализуемой в сплавах *In-Tl*, *Ti-Ni*, *Cu-Zn*, *Ag-Cd*, *Au-Zn*, *Ni-Al*, *Fe₃Pt*,

и

$$A_f > T_0 > M_s > A_s > T'_0 > M_f,$$

реализуемой сплавах *Au-Cd* и *Cu-Al-Ni*.

При термоупругих превращениях в процессе охлаждения по достижении температуры начала прямого мартенситного превращения при охлаждении M_s зарождаются кристаллы мартенсита, которые затем растут со скоростью, соответствующей скорости охлаждения, вплоть до температуры конца прямого мартенситного превращения при охлаждении M_f . В области температур $M_f < T < M_s$ в системе возникает так называемый *термоупругий эффект*: кристаллы мартенсита вырастают до определенного размера (если температура не меняется), а затем их рост приостанавливается и наступает термоупругое квазиравновесие. Прерывание охлаждения и последующий нагрев образца сопровождается уменьшением размера кристаллов мартенсита. Обратное превращение мартенсита в аустенит характеризуется температурами начала A_s и конца A_f обратного мартенситного превращения при нагреве.

2. Особенности мартенситных превращений со взрывной кинетикой.

В сплавах с взрывной кинетикой, таких как твердые растворы на основе железа, титана, циркония, других полиморфных металлов (*Fe-C*, *Fe-Mn*, *Fe-Ni*, *Ti-V*, *Ti-Mo*, *Ti-Cr*, *Ti-Mn*, *Zr-V*, *Zr-Mo*), при охлаждении ниже температуры M_s зародыши мартенсита практически мгновенно вырастают до своих окончательных размеров. При этом скорость роста отдельных кристаллов сравнима со скоростью распространения звуковых волн в твердых телах. Взрывная кинетика превращения определяется автокатолическим зарождением вторичных кристаллов в поле упругих напряжений первичного кристалла мартенсита. Рост кристаллов происходит путем скольжения когерентной межфазной границы до тех пор, пока её движение не тормозится препятствием (например, другими мартенситными кристаллами), либо граница теряет когерентность в результате релаксации упругих напряжений, увеличивающихся в процессе роста мартенситного кристалла. Увеличение количества мартенситной фазы при дальнейшем охлаждении связано не с ростом имеющихся кристаллов, а с зарождением новых кристаллов мартенсита в оставшейся исходной фазе (остаточном аустените).

В сплавах с взрывной кинетикой при обратном превращении мартенсит - аустенит (в процессе нагрева) кристаллы мартенсита переходят в исходную высокотемпературную фазу не путем скольжения межфазной границы путем

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

геометрического сокращения, а по нормальной кинетике, т.е. путем зарождения кристаллов аустенита внутри кристаллов мартенсита и их дальнейшего роста. Термоупругое мартенситное превращение, характерное для сплавов с эффектом памяти формы, имеет другой тип кинетики: мартенситные кристаллы растут со скоростью, соответствующей скорости охлаждения. Нагрев сопровождается уменьшением размеров кристаллов мартенсита.

Температурный гистерезис нетермоупругих мартенситных превращений, например, в сплавах на основе железа, и термоупругих мартенситных превращений различаются также весьма существенно: в сплаве $Fe_{70}Ni_{30}$ гистерезис составляет $\sim 400^\circ C$, а в сплаве $In_{80}Tl_{20}$ - всего $4^\circ C$. Такие различия могут быть связаны с вкладом нехимической свободной энергии, который относительно мал в сплавах с термоупругим мартенситным превращением. Изменение размеров мартенситных кристаллов при понижении и повышении температуры говорит о большой подвижности межфазной границы, что возможно только в случае ее полной когерентности. В свою очередь когерентность границы определяет малую величину поверхностной энергии. То же можно сказать и об энергии пластической деформации. Обратимость термоупругих превращений практически без гистерезиса свидетельствует об отсутствии пластической деформации в исходной фазе и пластической деформации скольжением в мартенсите. Приведенные выше рассуждения позволяют сделать вывод, что изменение свободной энергии при термоупругих мартенситных превращениях описывается двумя слагаемыми - упругой энергией и энергией химической природы (зависящей от переохлаждения, т.е. от температуры). При охлаждении ниже M_s кристаллы мартенсита начинают расти, но по достижению некоторого размера их рост приостанавливается – в этот момент сумма термической химической свободной энергии и упругой нехимической свободной энергии достигает минимального значения. В системе возникает так называемый термоупругий эффект, обусловленный квазиравновесием упругого и термического факторов. Изменение температуры или внешних упругих напряжений нарушает состояние термоупругого равновесия и кристаллы мартенсита начинают расти или сокращаться, приближаясь к новому квазиравновесному состоянию.

Таким образом, термоупругий эффект возможен в системах с относительно малым вкладом нехимической свободной энергии, поскольку в таких системах отсутствует пластическая деформация в исходной фазе и пластическая деформация скольжением в кристаллах мартенсита.

§ 1.4. Кристаллическая структура сплавов с термоупругим мартенситным превращением

1. Перестройка структуры при мартенситном превращении.

Мартенситные превращения в сплавах с исходной упорядоченной ОЦК структурой, получившие название сплавов с β -фазой, являются термоупругими (таблица I.I). Кристаллическая структура этих фаз, показанная на рисунке 1.7, может быть упорядочена по типу $CsCl$ (β_2 -фаза), Fe_3Al (β_1 -фаза) или Cu_2MnAl (β_3 -фаза).

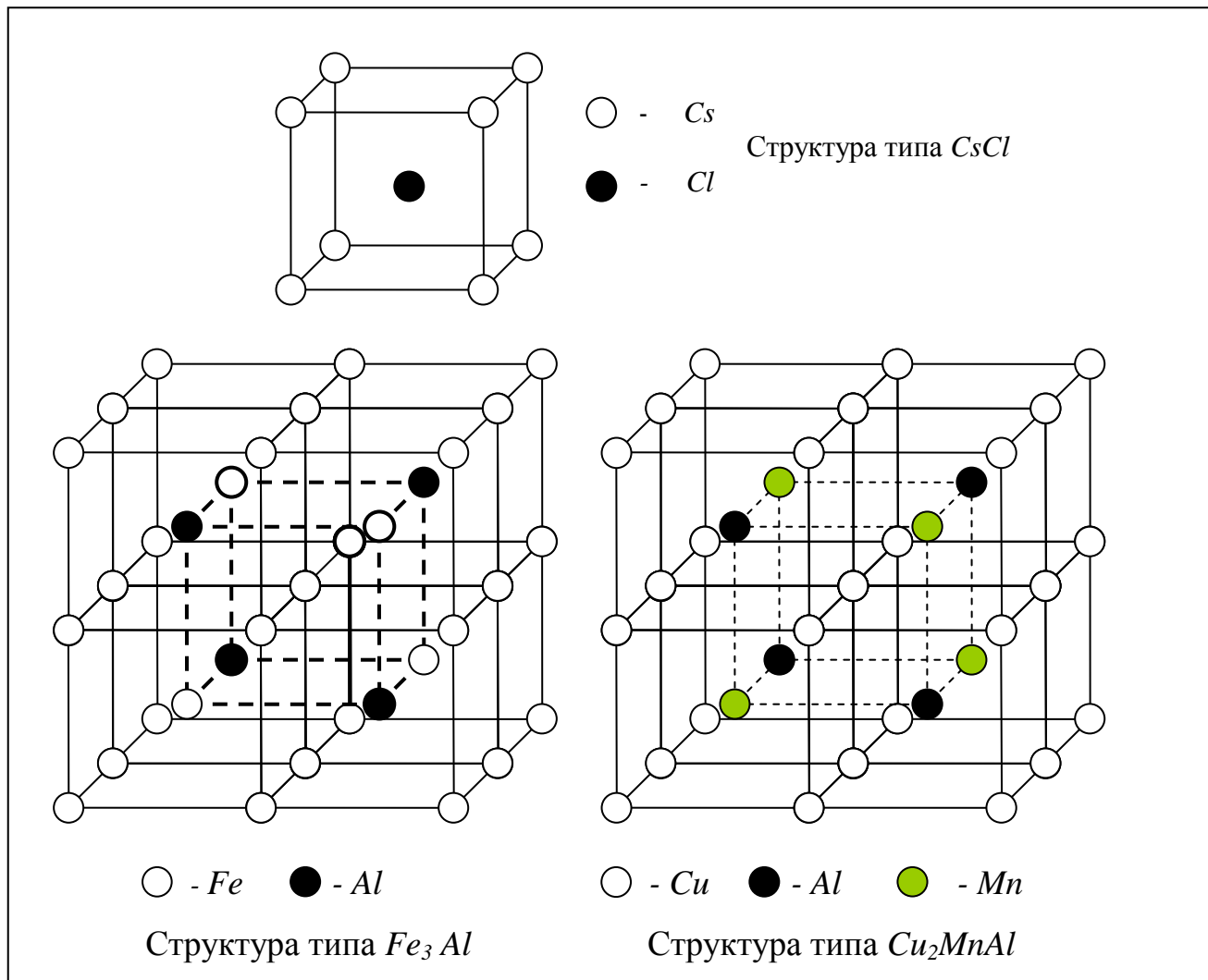


Рис. 1.7 Кристаллическая структура ОЦК аустенита в сплавах с термоупругим мартенситным превращением

Изменения кристаллической структуры при мартенситных превращениях в сплавах с β -фазой можно формально описать посредством деформации базисной плоскости (110) аустенита (рис. 1.8) и сдвигом этих плоскостей в

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

направлении $[1\bar{1}0]$; в некоторых случаях дополнительно имеет место и перетасовка плоскостей, заключающаяся в упорядоченном или неупорядоченном смещении отдельных плоскостей в направлении противоположном сдвигу. При таком описании кристаллическая структура мартенсита представляет собой систему плотноупакованных плоскостей, уложенных друг на друга в определенной последовательности.

Если аустенитная фаза имеет структуру, упорядоченную по типу $B2$ ($CsCl$), то плотноупакованные мартенситные структуры в этих сплавах могут быть составлены из трех типов плотноупакованных плоскостей A , B , C , обозначенных на рис.1.9 символами A , B и C .

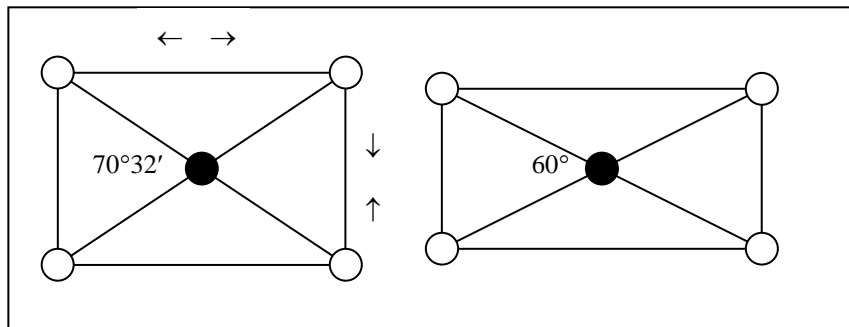


Рисунок 1.8. Деформация базисной плоскости $\{110\}$ аустенита

Конфигурация атомов в плотноупакованных плоскостях имеет форму шестиугольника, при этом положение второго слоя B и третьего слоя C относительно первого слоя A подразумевает смещение соответствующих слоёв на $1/3$ и $2/3$ длины вектора $[1\bar{1}0]$ решетки исходной фазы, совпадающего с направлением $[100]$ в решетке мартенсита.

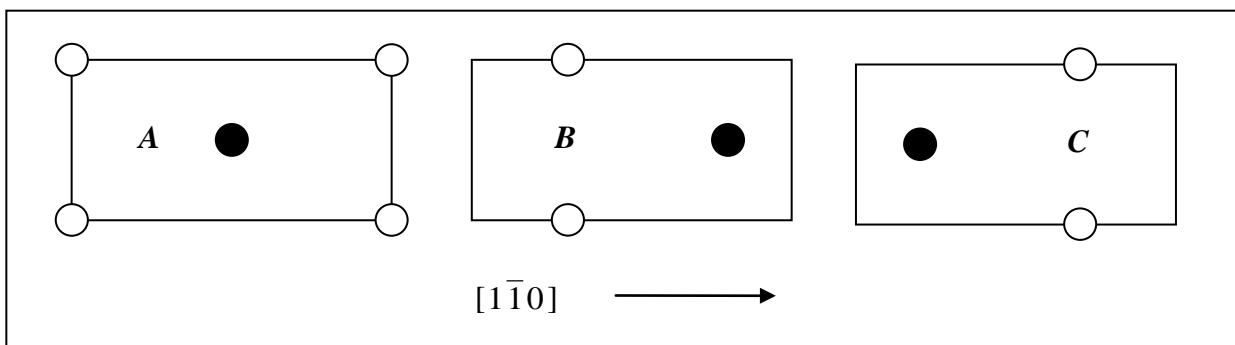


Рисунок 1.9. Элементарные ячейки в слоях плотной упаковки мартенсита, образовавшегося из аустенита, упорядоченного по типу $CsCl$, путем сдвига в направлении $[1\bar{1}0]$.

В случае исходных структур, упорядоченных по типу DO_3 (Fe_3Al) или $L2_1$ (Cu_2MnAl), структура мартенситных фаз также будет упорядочена, и число необходимых для построения мартенситных структур плотноупакованных

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ

плоскостей A , B , C , A' , B' , C' удваивается. Расположение атомов в плотноупакованных слоях для этих структур показано на рисунке 1.10.

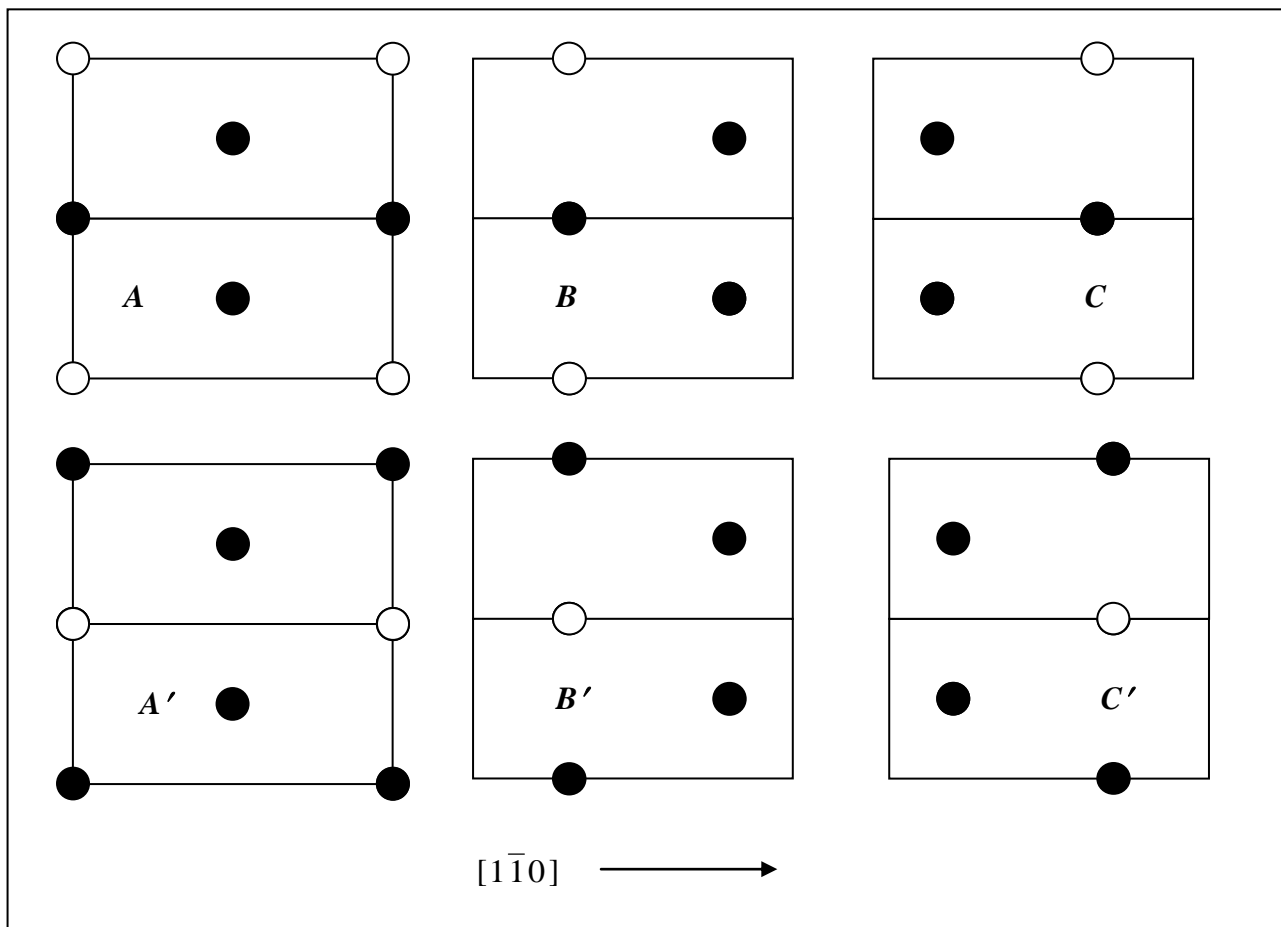


Рисунок 1.10. Элементарные ячейки в слоях плотной упаковки мартенсита, образовавшегося из аустенита, упорядоченного по типу Fe_3Al

Последовательность укладки плотноупакованных плоскостей определяет тип кристаллической решетки мартенсита, которая обычно описывается в гексагональном H или ромбоэдрическом R базисе, что находит отражение в буквенной части *символов Рамсделла*. Цифровой индекс в символах Рамсделла показывает число слоёв в элементарной ячейке решетки мартенсита, поэтому будучи умноженным на расстояние между плотноупакованными плоскостями, определяет параметр "с" элементарной ячейки (ось "с" перпендикулярна базисной плоскости (110)). Следовательно, в общем случае многослойная структура мартенсита может быть описана в орторомбическом базисе. Однако в силу упорядоченного расположения атомов двух или трех элементов с различными атомными радиусами, конфигурация атомов в плотноупакованных плоскостях отличается от строго шестиугольной. Поэтому при наложении одной плоскости на другую соседние слои смещаются на расстояния, слегка

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

отличные от $1/3$ или $2/3$ длины вектора $[1\bar{1}0]$. В результате появляется наклон оси "с" относительно перпендикуляра к плоскости базиса, т.е. орторомбическая решетка становится моноклинной. Моноклинное искажение иногда описывается дополнительным индексом M перед символом Рамделла.

Последовательности плоскостей для некоторых гексагональных H и орторомбических R структур приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 **Последовательность упаковки атомных слоёв в мартенситных фазах сплавов с атомно-упорядоченной структурой**

Состав сплава	Структура аустенита	Структура мартенсита		
		Обозначения Рамделла	Обозначения Жданова	Последовательность упаковки слоёв
<i>Ti-Au</i>	<i>B2</i>	<i>2H</i>	$(1\bar{1})$	<i>AB</i>
<i>Ti-Cu</i>	<i>B2</i>	<i>4H</i>	$(2\bar{2})$	<i>ABAC</i>
<i>Ni-Al</i>	<i>B2</i>	<i>3R</i>	$(1)_3$	<i>ABC</i>
<i>Cu-Zn</i>	<i>B2</i>	<i>9R</i>	$(2\bar{1})_3$	<i>ABCBCACAB</i>
<i>Cu-Sn</i>	<i>DO₃</i>	<i>2H</i>	$(1\bar{1})$	<i>AB'</i>
<i>Cu-Al-Ni</i>	<i>DO₃</i>	<i>6R</i>	$(1)_6$	<i>AB'CA'BC'</i>
<i>Cu-Sn</i>	<i>DO₃</i>	<i>18R₁</i>	$(2\bar{1})_6$	<i>AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'</i>
<i>Cu-Al-Ni</i>	<i>DO₃</i>	<i>18R₂</i>	$(1\bar{1}3\bar{1})_3$	<i>AB'AB'CB'AB'CA'BA'BA'BC'AB'</i>

2. Расчёт структурного фактора.

При одинаковом числе плотноупакованных слоёв в элементарной ячейке решетки мартенсита последовательности их укладки могут быть разными. В этом случае большое значение для установления структуры приобретает структурный фактор, определяющий законы погасания, по которым в первую очередь можно осуществить выбор подходящей структуры. В случае многослойных структур удобно рассчитывать структурный фактор путем суммирования «слоевых» структурных факторов двумерных элементарных ячеек атомных конфигураций, представленных на рисунках 1.9 и 1.10.

Расчёт «слоевых» структурных факторов не представляет собой сложную задачу:

$$\begin{aligned}
 F_A &= f_{Ni} + f_{Ti}e^{\pi i(h+k)} = f_{Ni} + (-1)^{h+k} f_{Ti} = V_0; \\
 F_{A'} &= f_{Ti} + f_{Ni}e^{\pi i(h+k)} = (-1)^{h+k} \{f_{Ni} + (-1)^{h+k} f_{Ti}\} = \delta V_0; \\
 F_B &= e^{2\pi i h/3} \{f_{Ni} + f_{Ti}e^{\pi i(h+k)}\} = \varepsilon V_0; & F_{B'} &= \varepsilon \delta V_0; \\
 F_C &= e^{-2\pi i h/3} \{f_{Ni} + f_{Ti}e^{\pi i(h+k)}\} = \varepsilon^* V_0; & F_{C'} &= \varepsilon^* \delta V_0.
 \end{aligned}$$

Вычисление «слоевых» структурных факторов плоских элементарных ячеек для атомных конфигураций, представленных на рисунке 1.10, аналогично приведенным выше. При этом переход от структурного фактора ячейки A к

факторам других ячеек осуществляется по тем же формулам:

$$F_A(Fe_3Al) = f_{Al} + f_{Fe} \left\{ \frac{1}{2} e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right)} + \frac{1}{2} e^{\pi i k} + e^{2\pi i \left(\frac{h+k}{2} + \frac{k}{4} \right)} + e^{2\pi i \left(\frac{h+3k}{2} + \frac{k}{4} \right)} \right\};$$

$$F_{A'} = \delta F_A; \quad F_B = \varepsilon F_A; \quad F_{B'} = \varepsilon \delta F_A; \quad F_C = \varepsilon^* F_A; \quad F_{C'} = \varepsilon^* \delta F_A, \\ \delta = (-1)^{h+k}; \quad \varepsilon = e^{2\pi i h/3}.$$

Пользуясь полученными значениями «слоевых» структурных факторов, можно без затруднений получить структурный фактор для решетки мартенситной фазы исходя из известной последовательности упаковки слоёв. Структурный фактор трехмерной решетки получается путем суммирования структурных факторов плоских слоев, умноженных на величину $e^{2\pi i l \frac{n-1}{\zeta}}$, где n – номер слоя, ζ – число слоёв в элементарной ячейке решетки мартенсита.

Например, структурный фактор решетки мартенсита $6R$ равен:

$$F_{hkl}(6R) = V_0 \left[1 + \varepsilon \delta e^{2\pi i l \frac{1}{6}} + \varepsilon^* e^{2\pi i l \frac{2}{6}} + \delta e^{2\pi i l \frac{3}{6}} + \varepsilon e^{2\pi i l \frac{4}{6}} + \varepsilon^* \delta e^{2\pi i l \frac{5}{6}} \right].$$

3. Кристаллографическая обратимость мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной структурой.

Упорядоченная кристаллическая структура аустенита (а, следовательно, и мартенсита) автоматически обуславливает кристаллографическую обратимость мартенситного превращения. Другими словами при обратном превращении мартенсита в аустенит упорядочение препятствует формированию эквивалентных вариантов аустенита, не сохраняющих кристаллографическую ориентировку исходной фазы. Т.е. превращение мартенсит - аустенит развивается по тому же пути, что и прямое, но с изменением направления движения атомов на противоположное.

Для понимания механизма данного явления рассмотрим двухслойную структуру мартенсита $2H$, показанную на рис.1.11. Геометрия обратного превращения структуры $2H$ в структуру $B2$ допускает три варианта перестройки решетки путем сдвига второго слоя относительно первого в трех различных направлениях, кристаллографически эквивалентных в неупорядоченной решетке и неэквивалентных в упорядоченной решетке. В результате для неупорядоченных структур имеется три эквивалентных варианта сдвига, приводящих к формированию трех решеток аустенитной фазы, из которых только одна по своей ориентации соответствует исходной.

Для решеток с упорядоченным расположением атомов лишь перестройка по схеме I приводит к формированию структуры, совпадающей с кристаллической структурой исходной $B2$ -матрицы. Две другие схемы

перестройки *II* и *III* приводят к аустениту с решеткой, отличной от исходной. Отличие заключается в *изменении типа упорядочения*: в исходной *ОЦК B2*-решетке ближайшими соседями всегда являются атомы разного сорта, а в полученной по схемам *II* и *III* кубической решетке среди ближайшего окружения имеются атомы обоих сортов. Подобные изменения кристаллической структуры должны сопровождаться повышением энергии связи и на практике не реализуются.

Таким образом, рассмотрение прямого и обратного мартенситных превращений в сплавах с упорядоченной структурой показывает, что энергетически выгодными являются кристаллографически обратимые переходы.

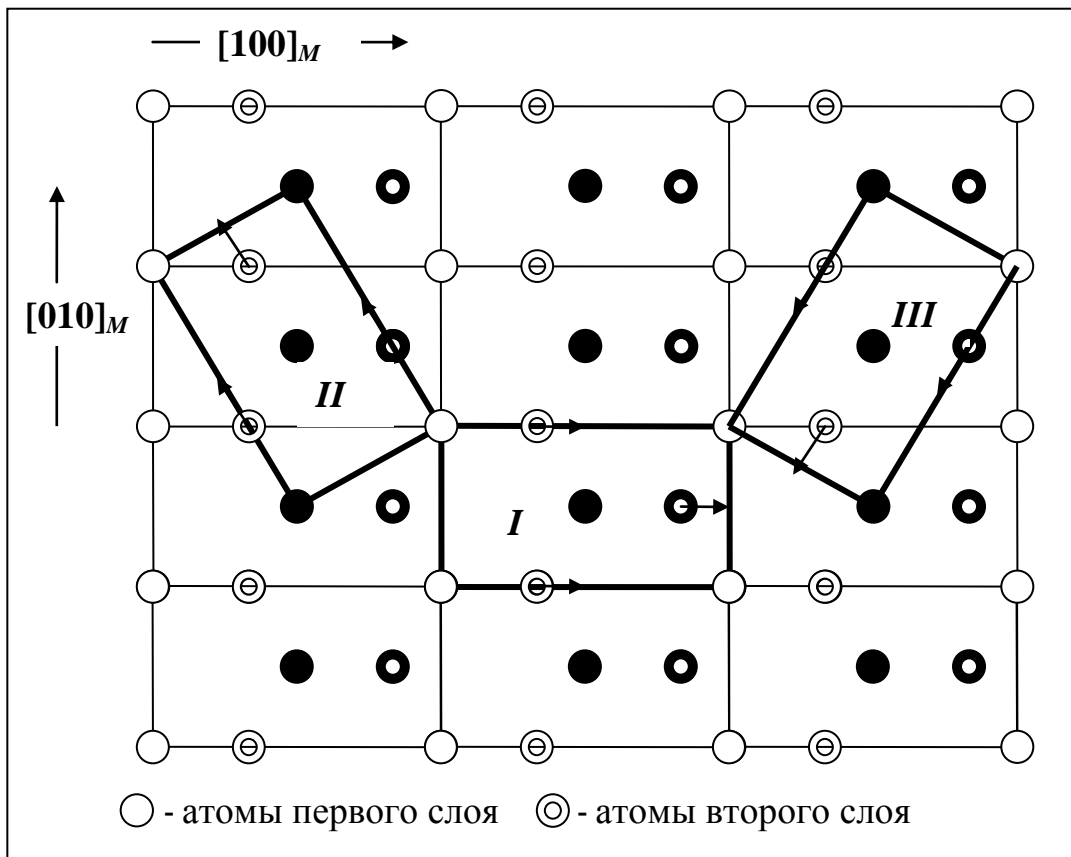


Рисунок 1.11. Механизм перестройки решетки при обратном превращении мартенсита *2H* в *ОЦК* аустенит.

§ 1.6. Изменение формы при мартенситном превращении и самоаккомодация мартенситных кристаллов

Деформация формы, присущая мартенситному превращению, выражается в изменении макроскопической формы монокристалла исходной фазы. Но добиться макроскопического изменения формы монокристалла можно лишь в случае протекания мартенситного превращения под нагрузкой. В отсутствие полей упругих напряжений мартенситное превращение развивается одновременно в различных областях монокристалла или зерна поликристалла, образуя большое число кристаллов мартенсита с кристаллографически эквивалентными габитусными плоскостями $\{H K L\}$, соответствующими в общем случае 24 вариантам ориентационного соотношения, и макроскопического изменения формы кристалла в целом при мартенситном превращении не происходит.

Более того, во многих сплавах с эффектами памяти формы кристаллы мартенсита, соответствующие разным кристаллографически эквивалентным вариантам ориентационного соотношения, оказываются попарно связанными плоскостью двойникования. На примере $DO_3 \rightarrow I8R$ мартенситного превращения в сплаве *Cu-Al-Ni* можно проследить процесс формирования двойниковосвязанных кристаллов мартенсита. При превращении $DO_3 \rightarrow I8R$ перестройка решетки включает деформацию плоскостей $\{110\}$ решетки исходной фазы и последующего сдвига этих плоскостей в направлениях типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Кристаллические решетки мартенсита *I8R* (моноклинно искаженная орторомбическая решетка) и исходной фазы DO_3 взаимно ориентированы так, что узлы DO_3 решетки $\frac{1}{2}[011]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{4}5]$ совпадают соответственно с узлами $[100]$, $[010]$, $[001]$ решетки мартенсита *I8R*.

Индексы направлений в решетках аустенита и мартенсита связаны

уравнением

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{DO_3} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1/2 & 0 & -4 \\ 1/2 & 0 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix}_{I8R} .$$

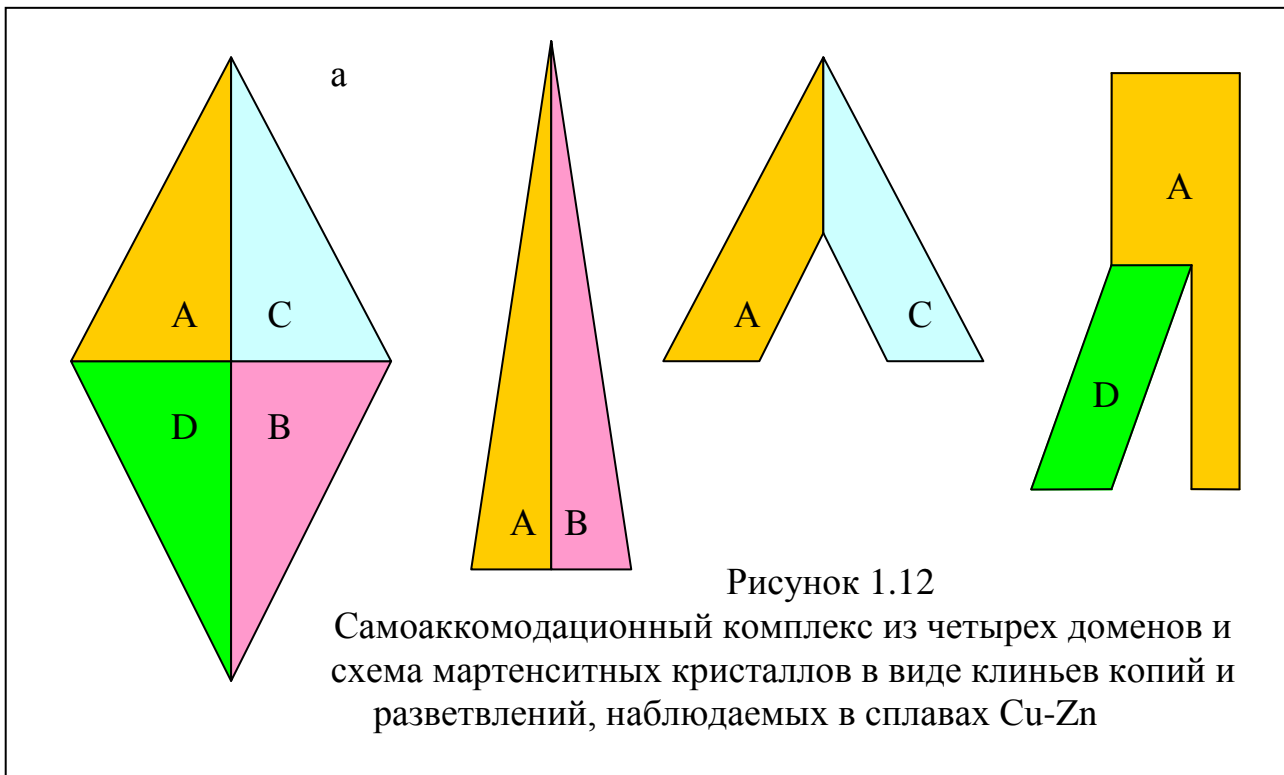
Так как в исходной кубической DO_3 решетке имеется шесть различных плоскостей типа $\{110\}$, в каждой из которых имеется два направления сдвига $\langle \bar{1}10 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, окончательно получается 12 кристаллографически эквивалентных вариантов взаимной ориентировки решеток.

Кристаллографическая теория мартенситных превращений для каждого из 12 вариантов соответствия решеток дает два решения, определяющие индексы габитусной плоскости, вследствие чего в решетке исходной фазы может формироваться 24 варианта кристаллов мартенсита. Эти 24 варианта разбиты

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

на 6 групп по четыре типа габитусных плоскостей, сосредоточенных вокруг полюсов $\{101\}$ кубической решетки (структура типа DO_3). Разновидности кристаллов мартенсита, соответствующие таким группам, возникают при мартенситном превращении в локальной области, образуя комплекс, характеризующийся минимизацией деформации превращения. Данное явление получило название самоаккомодации.

В сплавах Cu-Zn самоаккомодационный комплекс, представляет собой группу из четырех доменов кристаллов орторомбического мартенсита, связанных двойниковыми границами (рис.1.12. а). Если усреднить деформацию формы, соответствующую такому комплексу, получится почти единичная матрица, т.е. компенсация формоизменения происходит не только на уровне монокристалла или зерна поликристалла в целом, но и на микроуровне сдвойникового комплекса мартенситных кристаллов.



Представление об аккомодационных комплексах легко объясняет процесс деформации кристалла при температуре ниже M_f . В поле внешних сил в каждом комплексе происходит взаимное превращение сдвойникованных доменов мартенсита, которое является, по существу, деформацией двойникованием. Аналогичное превращение может иметь место и между соседними комплексами. Деформация в поле внешних сил происходит до тех пор, пока весь образец не превращается в единственный домен. Снятие нагрузки приводит к обратному процессу восстановления исходной доменной структуры и первоначальной формы образца.

ГЛАВА 2

МЕХАНИЗМЫ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ
И ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

§ 2.1 Неупругая деформация скольжением и двойникованием

1. Упругая и неупругая деформация.

Реакцией твёрдого тела на приложенное механическое напряжение σ является его деформация. Основным экспериментом, демонстрирующим

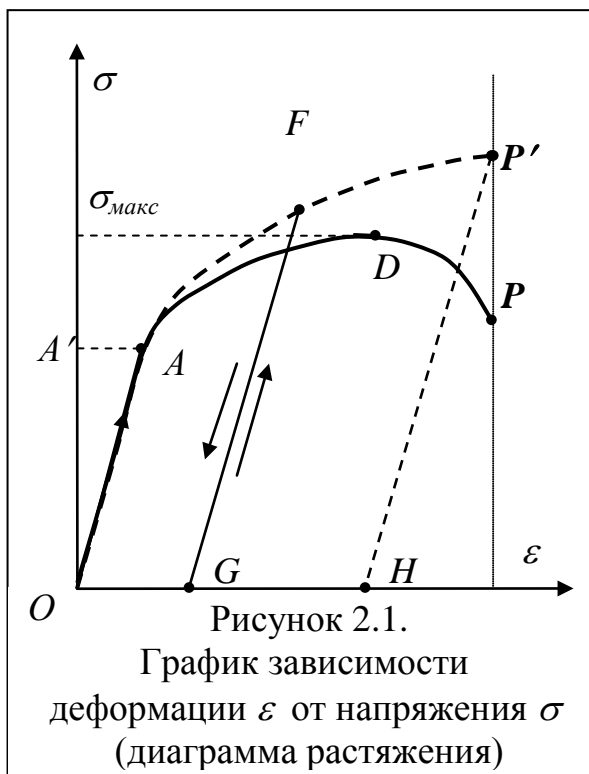


Рисунок 2.1.
График зависимости деформации ϵ от напряжения σ (диаграмма растяжения)

деформационные свойства, является испытание на растяжение или сжатие цилиндрического образца, позволяющее получить зависимость деформации образца ϵ от приложенного напряжения σ . Типичная зависимость $\epsilon(\sigma)$ содержит область упругой деформации (участок OA на рисунке 2.1), для которой справедлив закон Гука. Снятие нагрузки в этой области напряжений приводит к восстановлению исходных размеров образца без остаточной деформации. Наибольшая нагрузка, которую может выдержать пластичный материал без появления остаточной деформации, называется **пределом упругости**. При превышении предела упругости наряду с упругой деформацией развивается пластическая, а увеличение нагрузки

приводит к возрастанию как упругой, так и пластической деформации. Зависимость деформации от напряжения при превышении предела упругости (правее точки A) становится криволинейной, а её конкретный вид определяется исследуемым материалом.

При рассмотрении диаграмм растяжения следует учитывать, что пластическая деформация (в отличие от деформации упругой) не приводит к объемным изменениям, и, следовательно, удлинение образца всегда сопровождается уменьшением его поперечного сечения. Поэтому диаграммы растяжений, построенные для истинных напряжений, т.е. с учётом изменения сечения в процессе растяжения, и для технических напряжений, рассчитанных для неизменного исходного поперечного сечения, существенно различаются в области неупругой деформации. Из диаграммы растяжений для истинных значений напряжения (пунктир на рисунке 2.1) видно, что увеличение деформации всегда обусловлено повышением напряжений, а разрушение наступает только после того, как в металле достигнута максимально возможная упругая и пластическая деформация. На диаграмме растяжений для технических

значений напряжения (сплошная кривая на рисунке 2.1) имеется максимум, которому сопоставляется *предел прочности* – ордината точки D (хотя правильнее за предел прочности принимать ординату точки P' , т.е. истинного напряжения, при котором происходит разрушение). Однако на сплошной кривой точка D является максимумом, а на пунктирной кривой никакой особенности в точке, соответствующей D , не наблюдается. Кроме того, именно при достижении значения σ_{\max} на образце образуется «шейка» - заметное сужение, где впоследствии и происходит разрыв. Предугадать местоположение шейки заранее невозможно, она появляется на ничем ранее не выделяющемся участке образца.

Если снять нагрузку в точке F , то возврат деформации произойдет вдоль прямой FG , параллельной участку упругой деформации OA . После разгрузки длина образца не восстановится за счет остаточной деформации OG . Последующее приложение растягивающих напряжений упруго вернёт образец в исходную точку разгрузки D , после чего продолжится пластическая деформация. При этом область упругой деформации GF превосходит по протяженности отрезок OA , т.е. в результате пластической деформации, имевшей место при первом растяжении, повышается предел упругости. Это явление получило название *деформационного упрочения*, или *наклёпа*.

После разрыва образца упругая деформация исчезает, и его концы разойдутся на расстояние, соответствующее длине отрезка OH на рисунке 2.1.

Микроскопическое рассмотрение неупругой деформации, как результата внешнего механического воздействия, позволяет выявить три механизма формоизменения: скольжение, двойникование и фазовое превращение сдвигового типа (мартенситное превращение).

2. Деформация скольжением.

Пластическая деформация в большинстве кристаллических материалов реализуется скольжением. Механизм деформации скольжением становится понятным, если кристаллическую решетку рассматривать как систему уложенных друг на друга атомных плоскостей. Если один из слоёв сдвинуть на несколько периодов решетки в каком-то кристаллографическом направлении (лежащим в этой плоскости), то окружение атомов, находящихся внутри кристалла, в результате такого сдвига не изменится. Другое окружение будут иметь лишь атомы на выступающем крае. Тем не менее, есть основания считать энергию кристалла до и после сдвига практически одинаковой. Именно такой сдвиг вдоль определенной кристаллографической плоскости в определенном направлении и соответствует в реальных кристаллах элементарному акту *пластической деформации скольжением*, поскольку скольжение по каждой плоскости, входящей в систему скольжения кристалла, происходит независимо.

Для реализации элементарного акта скольжения необходима затрата энергии, т.к. для попадания в соседние потенциальные ямы атомы должны преодолеть некоторый потенциальный барьер, величина которого определяется кристаллической структурой деформируемого металла.

Каждой кристаллической структуре соответствует своя система скольжения (иногда не единственная и зависящая от температуры деформации). Так, металлы с ГЦК структурой (*Au, Ag, Cu, Al, Ni, Pb, Pt*) при комнатной температуре имеют систему скольжения $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$. Для металлов с ОЦК структурой (*Ta, Nb, W, Mo, \alpha-Fe*) основная система скольжения - $\{101\}\langle 11\bar{1}\rangle$, но в случае α -Fe возможно скольжение и по другим системам: $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$ и $\{123\}\langle 11\bar{1}\rangle$. Системы $\{001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ и $\{1\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ являются основными системами скольжения для металлов с ГПУ структурой (*Ti, Zr, Re, Mg, Be, Co, Zn, Cd, Y*).

При пластической деформации скольжением кристалл разбивается на отдельные области, ограниченные параллельными плоскостями скольжения. В процессе деформации эти области сдвигаются относительно друг друга вдоль плоскостей скольжения на расстояние, кратное периоду решетки, без какой бы

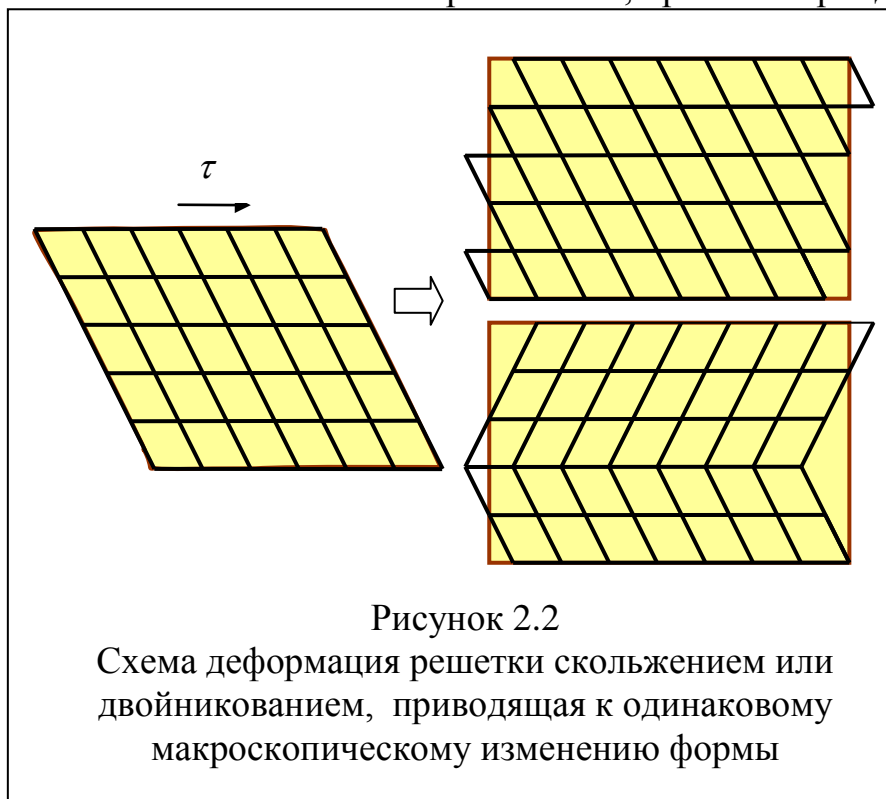


Рисунок 2.2

Схема деформация решетки скольжением или двойникованием, приводящая к одинаковому макроскопическому изменению формы

то ни было корреляции между величиной сдвига отдельных плоскостей (направление сдвига не обязательно совпадает с направлением внешних воздействий). После снятия нагрузки стимул к восстановлению формы отсутствует. Более того, приложение обратных по направлению усилий может восстановить форму

лишь на макроскопическом уровне, на атомном уровне этого не произойдет, т.к. в обратную сторону смещение будет осуществляться не по тем же самым, а по другим (относящимся к той же системе скольжения и параллельным исходным) плоскостям скольжения.

3. Деформация двойникованием.

Деформация двойникованием может быть обратимой, несмотря на ее существенную величину, достигающую десятков процентов. Двойникование кристаллической решетки под действием внешних сил приводит к смещению системы параллельных плоскостей (тех же плоскостей скольжения), но в отличие от деформации скольжением, величина сдвига каждой плоскости строго определена и возрастает с расстоянием от плоскости двойникования. В результате плоскость двойникования делит кристалл на две части, которые

являются зеркальным отражением друг друга (рис. 2.2). При деформации двойникованием форма элементарной ячейки не меняется, а деформация фактически сводится к повороту одной части кристалла относительно другой, что и определяет макроскопическое изменение формы.

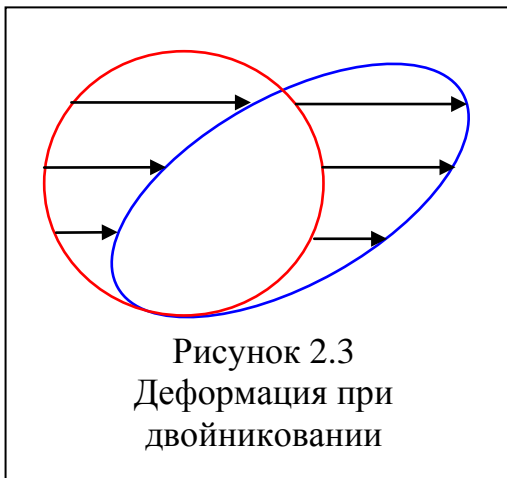


Рисунок 2.3
Деформация при
двойниковании

При двойникующем скольжении сферическая область кристалла преобразуется в эллипсоидальную (рис. 2.3) без изменения объема, т.е. одна из полуосей эллипсоида больше радиуса сферы, другая – меньше, в одном направлении размеры кристалла увеличиваются, в перпендикулярном ему – уменьшаются. Отсюда, в силу принципа Ле-Шателье, напряжения могут вызвать двойникование лишь при подходящей ориентировке относительно кристаллографических осей.

Снятие внешней нагрузки может приводить к обратному процессу (раздвойникование) только в том случае, если деформированная двойникованием область находится внутри упругой кристаллической среды, в которой возникают напряжения, стремящиеся вернуть формоизмененную область в исходное состояние.

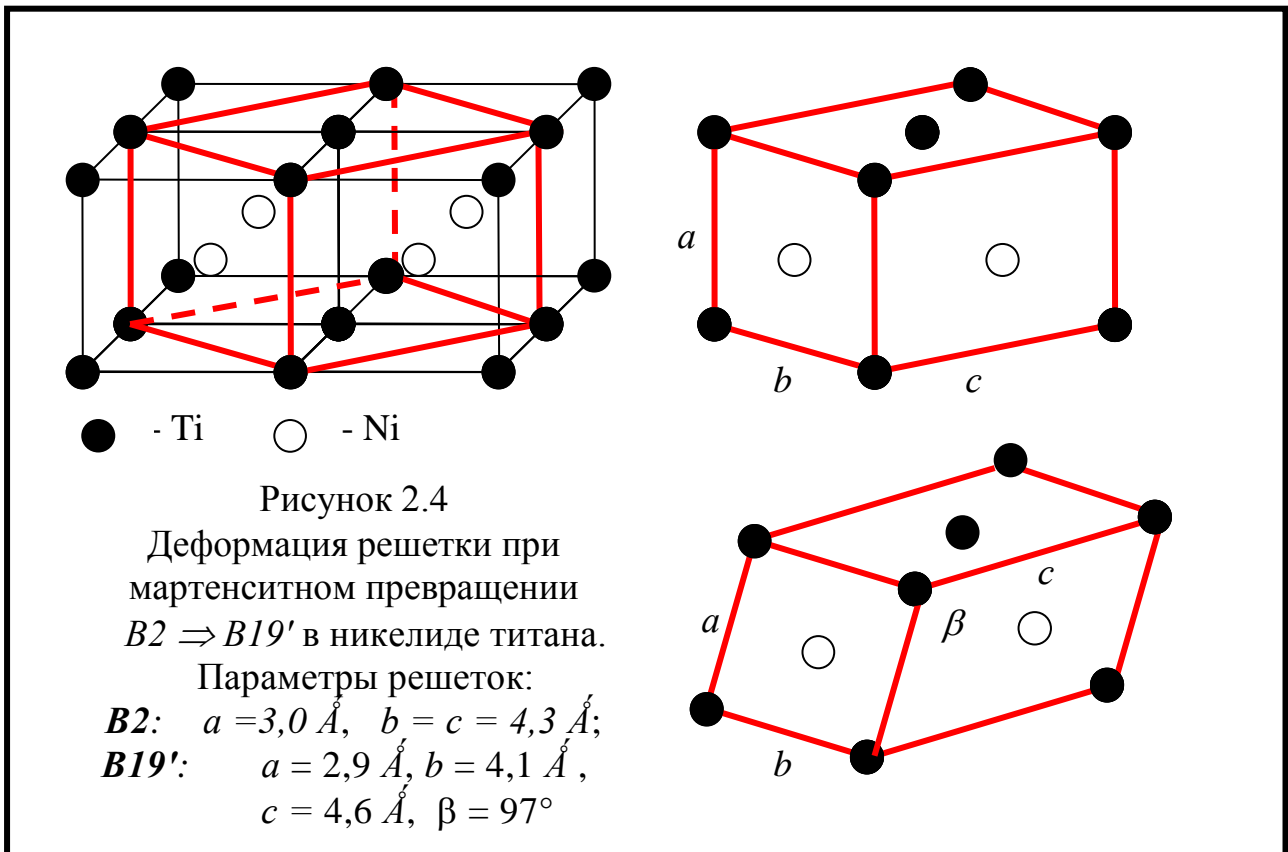
Каждой кристаллической структуре соответствует своя система двойникования. Так, в металлах с *ГЦК* структурой двойникование должно происходить по плоскости $\{111\}$. Металлы с *ОЦК* структурой всегда двойникуются по плоскостям типа $\{112\}$, а металлы с *ГПУ* структурой – в основном по пирамидальным плоскостям типа $\{102\}$, хотя они и не являются единственно возможными плоскостями двойникования.

При низких температурах двойникование является важным механизмом неупругой деформации *ОЦК* и *ГПУ* металлов. Реализовать двойникование в *ГЦК* металлах достаточно сложно.

4. Формоизменение при мартенситном превращении.

Изменение формы генетически присуще любому мартенситному превращению. Теоретический ресурс обратимой деформации ε_r (деформация, которая «возвращается» при восстановлении формы) определяется величиной деформации решетки при мартенситном превращении. Например, в сплавах на основе никелида титана исходная решетка *B2*-аустенита превращается в моноклинную решетку *B19'* - мартенсита (рис. 2.4).

При этом максимальная линейная деформация достигает 11 % (изменение длины диагонали АВ), представляет собой предельную деформацию, которую можно набрать за счет прямого мартенситного превращения и вернуть за счет обратного мартенситного превращения.



При мартенситных превращениях меняется форма элементарной ячейки и параметры решетки, что, казалось бы, должно сопровождаться соответствующим макроскопическим изменением формы претерпевшей превращение области. Однако мартенситное превращение, протекающее в отсутствие внешней нагрузки, не приводит к макроскопическому изменению формы. Причина состоит в том, что в рамках существующего ориентационного соотношения между решетками аустенита и мартенсита равновероятны несколько кристаллографически эквивалентных вариантов взаимной ориентации. При кубической структуре аустенита число эквивалентных вариантов ориентационного соотношения может достигать 24-х. В отсутствие внешней анизотропии мартенситное превращение начинается одновременно и независимо в различных областях кристалла, в результате чего происходит образование большого числа кристаллов мартенсита, соответствующих разным кристаллографически эквивалентным вариантам ориентационного соотношения. Равная вероятность возникновения всех возможных вариантов взаимной ориентации диктуется минимизацией упругой энергии двухфазной системы в отсутствие внешних напряжений, в результате которой компенсируется формоизменение на макроскопическом уровне монокристалла или зерна поликристалла.

Однако в случае протекания мартенситного превращения в поле внешних механических напряжений кристаллографически эквивалентные варианты перестают быть эквивалентными энергетически. При этом преимущественно реализуется те направления мартенситных сдвигов, для которых работа

$$A = (\vec{\sigma} \times \vec{\varepsilon}) = |\vec{\sigma}| |\vec{\varepsilon}| \cos \alpha$$

положительна и максимальна, т.е. в основном формируются мартенситные кристаллы с решеточной деформацией, совпадающей с направлением внешних напряжений. В результате протекания мартенситного превращения в таких условиях возникает сильно выраженная мартенситная текстура, с которой и связана макроскопическая деформация образца. Следует отметить, что мартенситные превращения, протекающие под нагрузкой, обычно сопровождаются двойникованием кристаллов мартенсита, так что выделить тот или иной тип неупругой деформации не всегда возможно.

Конкретные особенности неупругой деформации объектов, фазовый состав которых существенно зависит от температуры испытаний, предполагает, по существу, явную зависимость деформации от напряжений и температуры:

$\varepsilon = \varepsilon(\sigma, T)$. Для полноты рассмотрения условий реализации эффектов памяти кроме упомянутых выше мартенситных точек M_s , M_f , A_s и A_f следует ввести в рассмотрение максимальную температуру M_d , при которой мартенситное превращение можно стимулировать внешним механическим воздействием. Мартенситное превращение под действием механических напряжений реализуется только в области температур ниже M_d . Механизмы неупругой деформации в различных температурных интервалах имеют свои особенности, проявляющиеся в процессе последующего восстановления формы.

В основе любого механизма восстановления формы лежит обратное движение «носителей» деформации: межфазных, межкристалльных и двойниковых границ. Поэтому для понимания структурных механизмов восстановления формы и условий их реализации необходимо знать структурный механизм исходной деформации.

5. Мартенсит напряжения (область температур $M_s^\sigma > T_{деф} > M_s$).

В температурной области выше точки M_s мартенситное превращение может быть инициировано внешними напряжениями. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса связывает изменение точки равновесия фаз с величиной приложенных напряжений:

$$\frac{dT_0}{d\sigma} = \frac{\varepsilon}{\Delta S}$$

где ε - собственная деформация превращения. Мартенсит, формирующийся в области температур выше M_s под действием внешних напряжений, носит название **мартенсита напряжений**.

Формирование мартенсита напряжений начинается при превышении внешними напряжениями **фазового предела текучести** аустенита

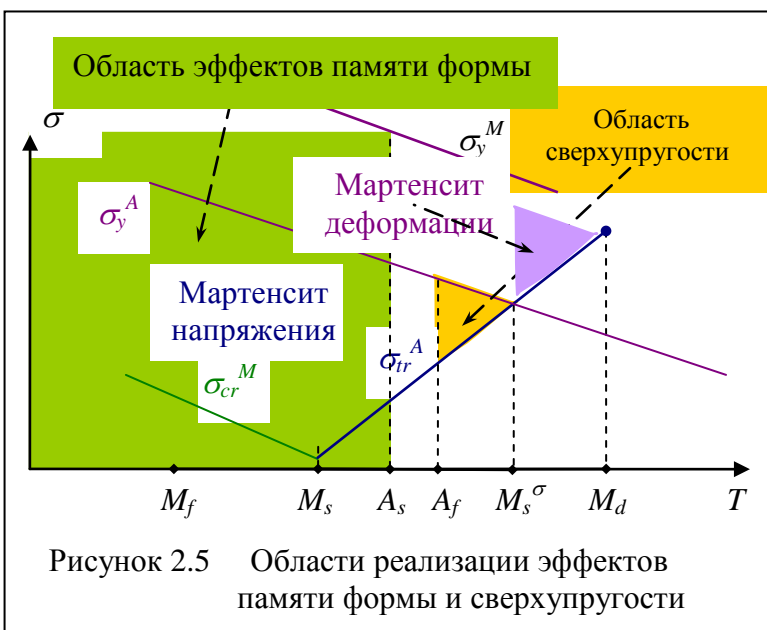


Рисунок 2.5 Области реализации эффектов памяти формы и сверхупругости

σ_{cr}^A . При этом область формирования мартенсита напряжений ограничена сверху точкой M_s^σ , в которой σ_{cr}^A превышает предел текучести аустенита σ_y^A , превышение которого приводит к пластической деформации скольжением (рис.2.5).

Итак, по достижении напряжения σ_{cr}^A начинается мартенситное превращение, и деформация увеличивается за счет образования должным образом ориентированного мартенсита напряжения до тех пор, пока полностью не исчерпается ресурс деформации мартенситного превращения. Далее будет происходить упругая, а затем пластическая деформация мартенсита.

6. Мартенсит деформации (область температур $T_{def} > M_s^\sigma$).

В области температур выше точки M_s^σ предел текучести аустенита σ_y^A находится ниже *фазового предела текучести* аустенита σ_{cr}^A . В этом случае приложение внешних напряжений приведет сначала к обычной пластической деформации аустенита. Пластическая деформация ведет к упрочнению, и если в ходе деформационного упрочнения фазовый предел текучести станет ниже предела текучести аустенита, то с этого момента пластическая деформация скольжением будет сопровождаться образованием мартенсита, который называется *мартенситом деформации*. Т.к. величина деформационного упрочнения конечна, существует предельная температура M_d , выше которой мартенсит не образуется ни при каких деформациях.

7. Деформация мартенсита охлаждения ($T_{def} < M_f$ и $M_f < T_{def} < M_f$).

При температурах ниже M_f в сплавах содержится только одна фаза: мартенсит охлаждения. В поле внешних напряжений кристаллы мартенсита способны переориентироваться при превышении некоторого критического значения σ_{cr}^M , заведомо меньшего предела текучести мартенсита σ_y^M (рис. 2.5). Деформация при этом набирается только за счет переориентации мартенсита охлаждения до тех пор, пока не исчерпается ее ресурс, равный деформации решетки при мартенситном превращении.

При деформации в интервале температур $M_f < T_{def} < M_f$ перед началом деформации в сплаве присутствуют как аустенит, так и мартенсит охлаждения. Поэтому под напряжением могут развиваться оба процесса: образования ориентированного мартенсита напряжения в остаточном аустените и переориентация мартенсита охлаждения.

§ 2.2. Классификация эффектов памяти формы в металлических сплавах

В металлических сплавах эффект памяти формы состоит в восстановлении исходной макроскопической формы объекта под воздействием температуры. Эффекты памяти формы невозможны без обратимости неупругой деформации, создающей первоначальное формоизменение. Такая обратимость предполагает, что при обратном превращении должен происходить сдвиг именно тех атомов,

которые участвовали в перестройке решетки при прямом превращении, и в направлении, противоположном направлению их сдвига при прямом превращении. Альтернативой этому является сдвиг в любом из направлений, кристаллографически эквивалентных первоначальному направлению сдвига.

В случае реализации первоначального формоизменения посредством мартенситного превращения, необходимо создание в кристалле преимуществ для формирования одного или нескольких (но не всех) вариантов ориентационного соотношения (или препятствий для формирования других), т.е. определенной анизотропии. Такая анизотропия может быть порождена внешними механическими напряжениями, в присутствии которых реализуется лишь часть вариантов ориентационного соотношения. В некоторых случаях таким способом удастся монокристалл аустенита преобразовать в монокристалл мартенсита. При этом изменение макроскопической формы монокристалла подобно трансформации элементарной ячейки при мартенситном превращении.

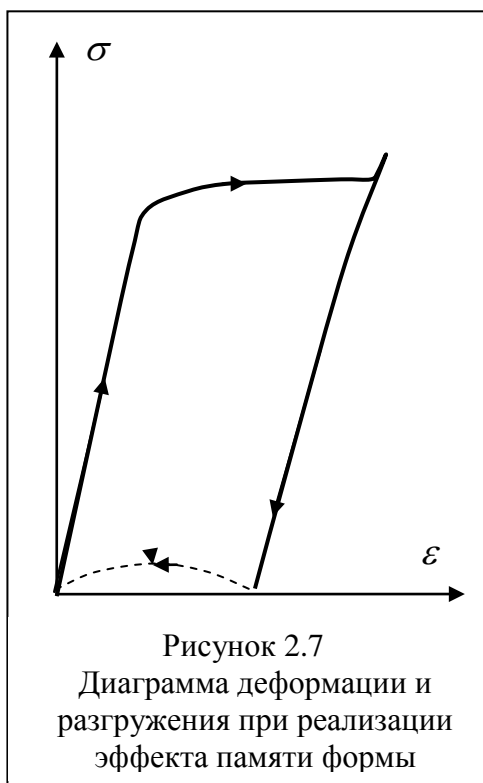
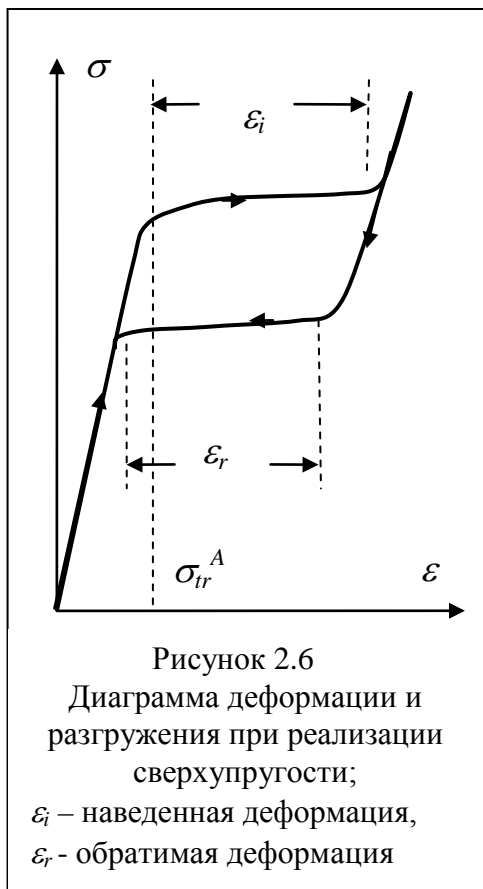
В сплавах, испытывающих магнитное превращение, анизотропия создаётся магнитным полем, влияющим на преимущественное формирование магнитных доменов, ориентированных относительно внешнего поля определенным образом, например с вектором намагниченности, параллельным одной из кристаллографических осей элементарной ячейки.

Для восстановления исходной формы образца необходимо, чтобы при нагреве обратное мартенситное превращение воссоздавало первоначальную атомную конфигурацию, т.е. являлось кристаллографически обратимым. Причины кристаллографической обратимости неоднозначны, что и определяет неоднозначность механизмов эффектов памяти. Кристаллографическая обратимость имеет место во всех без исключения сплавах с упорядоченной кристаллической структурой, и в этом случае её механизм понятен, т.к. сдвиг атомов при обратном превращении по кристаллографически эквивалентным направлениям нарушает тип упорядочения и приводит к структуре с повышенным значением энергии связи.

В неупорядоченных твердых растворах такой механизм работать не может, и кристаллографическую обратимость в них связывают с дислокациями, которые в процессе прямого мартенситного превращения наследуются решеткой мартенсита, а при обратном превращении – решеткой аустенита. Отсутствие кристаллографической обратимости приводит к формированию дислокаций, не свойственных данному типу структуры аустенита (т.е. энергетически невыгодных).

Однако наследование дислокаций является лишь одним из возможных механизмов кристаллографической обратимости в неупорядоченных твердых растворах и не может объяснить все многообразие явлений, проявляющихся при неупругой деформации мартенситных кристаллов. Считается, что механизм наследования дислокаций и когерентных частиц фазы выделения объясняет и *двусторонний (обратимый)*, а также *круговой (всесторонний)* эффект памяти формы. Однако реализация этих эффектов памяти требует

специальной термомеханической обработки образцов, которая приводит к формированию текстурированной системы дефектов, на которых происходит зарождение мартенситных кристаллов в процессе охлаждения.



Детальное изучение неупругой деформации, её сохранения после снятия нагрузки и последующего восстановления формы показывает неоднозначность механизма эффекта памяти. По существу, при внешней схожести эти явления опираются на разные механизмы их реализации, обусловленные, в том числе, и разными способами создания исходной деформации, перечисленными в предыдущем параграфе.

1. Сверхупругость и односторонний эффект памяти формы.

Собственно эффектом принято называть однократное (одностороннее) восстановление формы при нагреве после деформации. Если снять нагрузку до начала пластической деформации мартенсита, то в зависимости от температуры испытания можно наблюдать эффект памяти формы или восстановление формы в ходе разгрузки при температуре деформации (явление сверхупругости). Диаграммы деформации и разгрузки при реализации сверхупругости и эффекта памяти формы приведены на рисунках 2.6 и 2.7.

Если температура испытания выше температуры конца обратного мартенситного превращения $A_f < T < M_d$, зависимость $\sigma(\epsilon)$ имеет вид замкнутой петли (рис. 2.6). Такая нелинейная упругость (с петлёй гистерезиса), при которой происходит полный возврат неупругой деформации, получила название сверхупругости. Обратимость превращения при снятии напряжений определяется нестабильностью термоупругого мартенсита в отсутствие внешней нагрузки в области температур выше A_f .

Деформационное поведение существенно меняется в области более низких температур $T < A_f$. При снятии нагрузки неупругая деформация сохраняется в силу незавершённости обратного мартенситного превращения в области температур $A_s < T < A_f$.

мартенситного превращения в области температур $A_s < T < A_f$.

Соответствующая зависимость деформации от напряжения приведена на рис. 2.7. Тем не менее, остаточная деформация может исчезнуть почти полностью, если после снятия нагрузки нагреть образец до температуры, превышающей A_f . Снимаемая таким образом деформация (показана на рис. 2.7 пунктирной линией) характеризует эффект памяти формы – восстановление первоначальной формы деформированного образца в результате его нагрева после снятия нагрузки. В рассмотренном случае эффект памяти формы носит название одностороннего, или необратимого, т.к. для повторной реализации эффекта надо вновь провести наводящую эффект памяти деформацию в полупроцессе охлаждения.

Сверхупругость и односторонний эффект памяти представляют собой, по существу, одно и то же явление. Отличие состоит лишь в причинах обратного мартенситного превращения. В случае сверхупругости обратное мартенситное превращение происходит непосредственно после снятия нагрузки, при эффекте памяти формы для реализации обратного превращения необходим нагрев. Для систематизации проявлений памяти формы удобно использовать классификацию, в которой разделяются две группы явлений. В зависимости от того, какой параметр является главным для обратимого возврата деформации, проводится подразделение на термомеханический и механотермический возврат. К термомеханическому возврату относятся те процессы, в которых определяющим параметром восстановления формы является температура, а напряжение играет второстепенную роль; к механотермическому возврату – процессы, в которых определяющим параметром восстановления формы является напряжение. По этой классификации односторонний эффект памяти формы относится к термомеханическому возврату, а сверхупругость к механотермическому.

2. Обратимый эффект памяти формы.

К термомеханическому возврату относится и обратимый (двухсторонний) эффект памяти, заключающийся в самопроизвольном обратимом изменении формы при термоциклировании через интервал мартенситных превращений. Способы наведения обратимого эффекта памяти связаны с созданием текстурированных полей внутренних напряжений. Поскольку эти напряжения должны срабатывать многократно, они должны быть связаны с элементами структуры, наследуемыми при мартенситных превращениях, т.е. с дислокационной субструктурой или дисперсными когерентными частицами избыточных фаз. Например, для наведения самопроизвольного ОЭПФ используют пластическую деформацию скольжением мартенсита стабильного аустенита, наводя соответственно «мартенситный» или «аустенитный» обратимый эффект памяти формы.

Механизмом запоминания формы в мартенситном состоянии является создание дефектной структуры: в процессе сильной деформации в кристаллической решетке мартенсита наряду с присущими ему дефектами, такими как двойники и дефекты упаковки, возникает множество других структурных дефектов. Эти структурные дефекты, в отличие от двойников, не

исчезают при обратном превращении, а наследуются решеткой аустенитной фазы. В результате в решетке аустенитной фазы содержатся структурные дефекты, присущие мартенситной макроструктуре с ярко выраженной текстурой. Эта макроструктура и реализуется при повторном охлаждении (теперь уже без нагрузки), вызывая связанное с текстурой формоизменение.

Существует еще одна разновидность эффекта памяти – всесторонний, или круговой эффект памяти формы. Для его реализации необходимо провести отжиг под нагрузкой, в процессе которого в образце формируется текстурированная система частиц фазы выделения. Поля упругих напряжений, возникающие вокруг когерентных частиц, определяют, в свою очередь, текстуру мартенситной фазы, формирующейся при последующем охлаждении и порождающей изменение макроскопической формы.

3. Эффекты памяти при деформации мартенситных кристаллов.

Рассмотренные выше необратимый эффект памяти формы и псевдоупругость обусловлены прямым и обратным мартенситным превращением: превращение аустенит \rightarrow мартенсит обеспечивало исходную деформацию, а обратное превращение мартенсит \rightarrow аустенит – восстановление формы. Однако эксперимент показывает, что эффект памяти формы проявляется и при деформации в области более низких температур $T_{def} < M_f$, когда образец ещё до деформации полностью находится в мартенситном состоянии.

В этом случае эффекты памяти связаны с особенностями деформации мартенситных кристаллов. К основным структурным механизмам обратимой деформации гетерофазной структуры, обеспечивающим проявление памяти формы, можно отнести:

- деформационное двойникование мартенсита (только при нагружении);
- образование кристаллов мартенсита новых ориентационных вариантов в существующем мартенсите (только при нагружении);
- движение границ существующих двойников превращения;
- движение когерентной границы между кристаллами мартенсита разных ориентировок;
- движение когерентной границы мартенсита с аустенитом (при снятии нагрузки).

Кроме того не следует исключать протекания под нагрузкой структурного превращения типа «мартенсит \rightarrow мартенсит».

Процессы, протекающие во время и после снятия нагрузки в сплавах, деформированных при $T_{def} < M_f$, могут развиваться по-разному. В одних сплавах восстановление формы может произойти в ходе разгрузки, т.е. будет проявляться сверхупругость за счет обратной переориентации деформированного мартенсита охлаждения. В других – восстановление формы в ходе разгрузки после деформации не происходит – для его инициации необходим нагрев, причем, не всегда выше точки A_s . Если в ходе нагрева возвращающие напряжения превысят напряжение «трения» для обратного

движения носителей деформации при температуре $T_e < A_s$, то восстановление формы за счет обратной переориентации мартенсита начнется уже при этой температуре. При нагреве выше точки A_s восстановление формы за счет переориентации может продолжиться наряду с восстановлением за счет обратного мартенситного превращения. Если возвращающее напряжение и при нагреве выше A_s не превысит сопротивления сил «трения», восстановление формы будет происходить только за счет обратного мартенситного превращения.

При наведении исходной деформации в интервале температур $M_s > T_{def} > M_f$ должна иметь место комбинация эффектов, наблюдаемых в областях температур, прилегающих с обеих сторон к этому интервалу.

§ 2.3. Условия обратимости неупругой деформации

По итогам рассмотрения механизмов неупругой деформации и эффектов памяти формы можно выделить четыре фактора, влияющих на обратимость неупругой деформации металлических сплавов:

- термоупругость мартенситного превращения;
- кристаллографическая обратимость мартенситного превращения;
- обратимость движения дефектов решетки - носителей деформации;
- формирование самоаккомодационных комплексов кристаллов мартенсита.

Термоупругость мартенситного превращения обычно выполняется при сочетании малой величины движущей силы мартенситного превращения (малый температурный гистерезис превращения), предмартенситного размягчения решетки аустенита (резкое уменьшение модулей упругой жесткости) и относительно небольшой сдвиговой и объемной деформации превращения. Выполнение этих требований обеспечивает отсутствие пластической деформации скольжением и сохранение когерентной связи решеток аустенита и мартенсита, а также и между соседними кристаллами мартенсита в ходе превращения, наведенного напряжениями.

Кристаллографическая обратимость мартенситного превращения требует ограничения числа кристаллографически эквивалентных ориентационных вариантов обратного мартенситного превращения (желательно до единственно возможного, что выполняется при упорядоченной структуре аустенита). Для этого решетка мартенсита должна иметь более низкую симметрию, чем решетка аустенита (обычно, так оно и бывает, и для этого имеются веские причины). Например, в сплавах на основе никелида титана единственности пути атомных перемещений «точно назад» в ходе обратного превращения способствует моноклинное искажение кристаллической решетки мартенсита. Ограничению числа возможных вариантов обратного превращения, способствует и наличие в аустените дислокаций и дислокационных субграниц, наследуемых мартенситом, которые делают энергетически предпочтительным ориентационный вариант обратного превращения «точно назад». В противном случае, сбивается атомный порядок, а дважды унаследованные дислокации

восстановленного аустенита оказываются более высокоэнергетическими по сравнению с их состоянием в исходном аустените.

Обратимость движения дефектов решетки - носителей деформации, определяется когерентностью границ аустенит - мартенсит, границ между кристаллами мартенсита и междвойниковых границ. Когерентная граница может свободно перемещаться под воздействием напряжений, в том числе внутренних, в прямом направлении, а в процессе их снятия, или последующего нагрева, - в обратном, обеспечивая восстановление формы. Когерентное сопряжение решеток не будет нарушаться при достаточно большой деформации, если деформация превращения невелика, и модули упругой жесткости аустенита малы (обычно выполняется в предмартенситной области температур).

Минимизации упругой энергии способствует формирование в локальной области комплекса кристаллографически эквивалентных ориентационных вариантов кристаллов мартенсита, находящихся между собой в двойниковой связи (самоаккомодационный комплекс). Усредненная по такому комплексу деформация формы описывается почти единичной матрицей, т.е. компенсация формоизменения (за счет формирования кристаллографически эквивалентных вариантов) происходит в этом случае не только на макроуровне монокристалла или зерна поликристалла, но и на микроуровне самоаккомодационного комплекса. Механизм роста одних двойников за счёт других в пределах мартенситного кристалла реализуется скольжением междоменной границы (плоскости двойникования). В этот процесс могут быть вовлечены мартенситные кристаллы, сформировавшиеся в пределах монокристалла или одного зерна поликристалла и соответствующие разным вариантам ориентационного соотношения, при условии, что между этими кристаллографически эквивалентными вариантами ориентационного соотношения существует двойниковая связь. Поскольку деформация двойникованием является обратимым процессом, то при снятии напряжений или термической активации возможен возврат в первоначальное структурное состояние с восстановлением макроскопической формы образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сплавы с эффектом памяти формы: пер.с яп. / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др. - М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Shape memory materials. Ed. K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge, Cambridge University Press, 1999. 284 p.
3. Курдюмов Г.В. Мартенситные превращения: Обзор // Металлофизика. 1979. Т.1, №1. С. 81-91.
4. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота: пер. с англ. М.: Наука. 1980. 205 с.
5. Сплавы никелида титана с памятью формы / Под ред. В.Г. Пушина. Ч. 1. структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 438 с.
6. Лихачёв В.А. Эффект памяти формы. // Соросовский образовательный журнал. 1997. №3. С. 107-114.
7. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах: пер. с англ. М.: Мир. 1978. 906 с.
8. Физическое металловедение / под ред. Р. Кана.: пер. с англ. М.: Металлургия. 1968. т.2. 490 С.
9. Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Рыклина Е.П., Турылина В.Ю., Добаткин С.В., Прокошкина В.Г. Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы. М.: МИСИС 2005. 40 с.
10. Хунджуа А.Г. Структурная физика сплавов с эффектами памяти формы. М. Изд. Моск. ун-та. 1991.
11. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы. // УФН. 2003, т. 173, №6. С. 577-608.
12. Лободюк В.А., Эстрин Э.И. Мартенситные превращения - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. - 352 с.
13. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. М.: Металлургия. 1972. 217 с.
14. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Кристаллография. М.: Изд. Физ.-мат. лит. 2000. 496 с.
15. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц М.: Физматлит. 2004. 559 с.
16. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир. 1968. 574 с.