

PACS numbers: 62.40.+i, 65.40.De, 75.80.+q, 81.30.Kf, 81.40.Ef, 81.40.Jj, 83.10.Tv

Особенности релаксационных процессов при мартенситном превращении

Ю. Н. Коваль

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Разработка новых сплавов, испытывающих мартенситное превращение (МП), с заданным набором физико-механических свойств невозможна без знаний закономерностей протекания МП. Одним из путей целенаправленного влияния на характеристики МП, особенно в сплавах с так называемым нетермоупругим МП, является воздействие на процесс релаксации упругих напряжений, возникающих при прямом МП, чему и посвящена данная работа.

Розробка нових сплавів, які зазнають мартенситне перетворення (МП), із заданим комплексом фізико-механічних властивостей є неможливою без знань про закономірності протікання МП. Одним із шляхів цілеспрямованого впливу на характеристики МП, особливо в сплавах з так званим нетермопружним МП, є вплив на процес релаксації пружних напружень, які виникають при прямому МП, що й висвітлено в даній роботі.

The development of the new alloys, which undergo martensitic transformation, with the specified set of physical-mechanical properties cannot be realized without knowledge of the martensitic transformation. The influence on the relaxation process of the elastic stresses is the one way for purposeful controlling by martensitic-transformation parameters. The investigation of the relaxation process during the direct martensitic transformation is the main goal of this paper.

Ключевые слова: мартенситные превращения, гистерезис, сплавы с памятью формы, релаксационные процессы, упругие напряжения.

(Получено 22 февраля 2005 г.)

Важнейшими положениями созданного Г. В. Курдюмовым в 40-х годах XX столетия учения о мартенситном превращении (МП) в твёрдых телах были следующие:

- бездиффузионный характер перехода;
- наличие когерентности между низко- и высокотемпературными фазами;
- определяющий вклад упругих напряжений в движущую силу МП.

Исходя из них, практически сразу же после завершения этой работы, Г. В. Курдюмов предсказал возможность наличия явления термоупругого равновесия фаз при фазовом превращении мартенситного типа [1] («эффект Курдюмова»). Спустя год он был обнаружен экспериментально Г. В. Курдюмовым и Л. Г. Хандросом [2]. Среди многих ярких и нужных результатов научного наследия Г. В. Курдюмова этот был самым красивым.

Простая реологическая модель эффекта Курдюмова может вы-

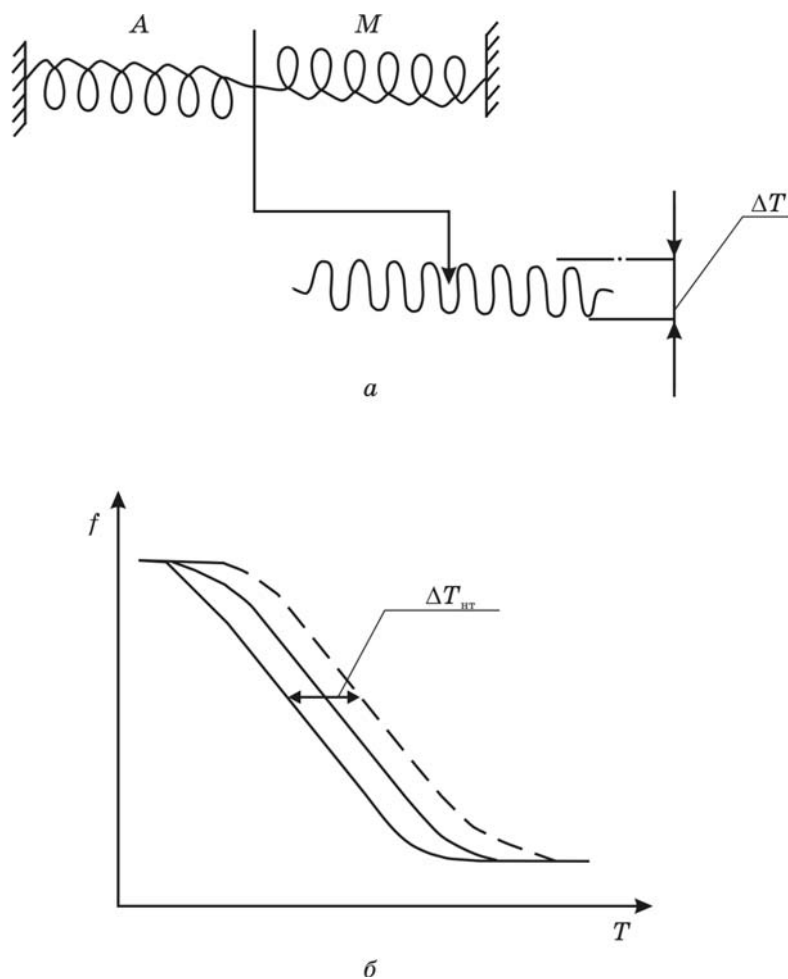


Рис. 1. Реологическая модель термоупругого мартенситного превращения.

глядеть следующим образом (рис. 1). Уже при построении модели возникла необходимость учёта реальностей «живого» МП, которая заключается в наличии (пусть даже очень небольшого) температурного гистерезиса между прямым и обратным мартенситными переходами. Это свидетельствует о том, что термоупругое равновесие фаз является очень красивым, полезным, но приближённым описанием одной из сторон такого многогранного фазового превращения в твёрдом теле, каковым в действительности представляется мартенситный переход.

Почему столь большое внимание уделялось ранее и в значительной мере в настоящее время проблемам релаксации напряжений при мартенситном превращении? Дело в том, что достаточно часто в материалах с нетермоупругим мартенситным переходом можно реализовать «наведённую» термоупругость, если:

- уровень упругой энергии, запасаемой при прямом превращении, мал;
- затруднена их релаксация.

Остановимся на этом подробнее.

Уровень напряжений, возникающий при прямом МП, определяется близостью решёток высоко-и-низкотемпературной фаз и их прочностными характеристиками. Это следует из уравнения:

$$E = \frac{\pi}{8} \left(\frac{2 - \nu}{1 - \nu} \right) \mu \gamma_T^2 \frac{c}{r} \quad [3], \quad (1)$$

где μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, c — полутолщина и r — радиус кривизны двояковыпуклого мартенситного кристалла, соответственно. Рассмотрим выражение, описывающее термоупругое равновесие фаз, данное в [3], которое отличается от предложенного Г. В. Курдюмовым только по форме записи:

$$\Delta\varphi_{хим.}^{A \rightarrow M} + \eta \Delta\varphi_{упр} = \pm V_m \tau_0 \gamma_T, \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_{хим.}^{A \rightarrow M}$ — изменение свободной энергии при МП (прямом или обратном) на моль вещества; $\Delta\varphi_{упр}$ — упругая энергия, возникающая при образовании и росте мартенситного кристалла в окружающей его матрице; V_m — объём моля вещества; τ_0 — напряжение сдвига, необходимое для перемещения межфазной границы; γ_T — величина сдвига при превращении; η — фактор, учитывающий геометрическую форму мартенситного кристалла. Знак перед выражением в правой части зависит от изменения температуры: охлаждение — «минус», нагрев — «плюс».

Для удовлетворения условиям, описанным выше, мартенситное превращение должно быть обратимым. Кроме того, баланс $\Delta\varphi_{хим.}^{A \rightarrow M}$

и $\Delta\varphi_{упр}$ (сохранение когерентности) легче достигим при малых τ_0 и γ_t . Поэтому для поиска путей воздействия на МП необходимо установить, какие физические параметры определяют τ_0 и γ_t .

Следует заметить, что отдельно упрочнение матрицы может способствовать только расширению гистерезиса перехода, то есть отклонению от термоупругого характера мартенситного превращения, поскольку возникает большое сопротивление для перемещения межфазных границ.

Из анализа выражения (2) следует, что величина сдвига и напряжения τ_0 , необходимое для перемещения межфазной границы, определяют подвижность последней. Однако имеется ещё ряд факторов, которые также должны оказывать существенное влияние на эту характеристику мартенситного превращения.

1. Степень когерентности решёток сопрягающихся фаз, которая, в свою очередь зависит от:
 - а) величины сдвига;
 - б) величины объёмного эффекта;
 - в) прочностных характеристик фаз.
2. Тип дислокаций на границе раздела фаз.
3. Величина трения при движении дислокаций.
4. Фактор анизотропии упругих свойств (A) фаз, особенно в момент превращения.

Остановимся на двух — характеристике дислокаций на границе раздела и факторе анизотропии.

Из сравнения характеристик полных и частичных дислокаций следует [4], что последние — более подвижные, то есть могут перемещаться при меньших напряжениях и обратимо. Таким образом, появление такого рода несовершенств в процессе мартенситного превращения практически мало влияет на подвижность границ. Образование полных дислокаций является необратимым процессом и поэтому их наличие может затруднять движение межфазных границ.

Относительно влияния фактора анизотропии нет прямых экспериментальных доказательств. Однако в материалах с термоупругим характером МП, как правило, фактор анизотропии (A) достаточно велик [5]. Кроме того, следует ожидать, что при большом значении фактора анизотропии решётка станет неустойчивой к сдвигу или иными словами небольшого внешнего воздействия достаточно для перестройки решётки по мартенситному механизму. Такая неустойчивость свидетельствует о малой величине потенциального барьера, препятствующего протеканию мартенситного превращения (созданию и перемещению границы раздела фаз). При сопряжении фаз с разным фактором анизотропии не исключено (при приложении внешнего усилия) появление сдвиговой составляющей из-за разного распределения величины воздей-

ствия по фазам. Все эти обстоятельства, вместе взятые, свидетельствуют о том, что подвижность границ при МП в анизотропных материалах при прочих равных условиях должна быть больше, чем в изотропных.

Если мы имеем дело с системой мартенситные кристаллы–поля упругих напряжений–остаточный аустенит, то, естественно, возникает вопрос о её поведении при различных внешних воздействиях. Исследованию этой проблемы посвящено огромное количество работ, выполненных в 50–70-х годах XX столетия в основном киевской школой Г. В. Курдюмова и в г. Томске (Россия). Постепенно пришло понимание, что необходимо различать процессы релаксации напряжений в ходе МП (динамическая релаксация) и при выдержке в мартенситном состоянии (статическая релаксация). При этом процессы релаксации имеют место как в типично нетермоупругих материалах (сплавы на основе Fe–Ni–X, X–Nb, Ti и др.), так и в сплавах на основе Cu–Sn (условно термоупругие материалы), причем результаты экспериментов на сплавах Fe–Ni в то время воспринимались как достаточно неожиданные.

Динамическая релаксация определяется типом мартенситного перехода; статическая релаксация зависит от прочностных характеристик материала, температуры и времени выдержки образца после завершения МП, а также от скорости нагрева до температуры обратного МП.

Данных о возможности сохранения нерелаксированных напряжений в сплавах на основе железа путём изменения скорости нагрева $v_{\text{нагрева}}$ и их вкладе в $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение мало. Только в [6] имеется указание, что быстрый (со скоростью $\sim 600^\circ/\text{сек}$) нагрев образцов сплава Fe–25 Ni приводит к понижению температуры начала обратного мартенситного превращения на $\sim 20^\circ\text{C}$. Для сплавов на основе железа трудно ожидать, что только путём увеличения скорости нагрева можно добиться полностью термоупругого характера превращения. Влияние скорости нагрева на температуру начала обратного МП изучали на сплавах Fe–30 Ni и Fe–30 Ni–3 Ti методами дилатометрии и электросопротивления при $v_{\text{нагрева}} \rightarrow 30^\circ/\text{сек}$ и $500^\circ/\text{сек}$.

В таблице 1 приведены данные измерения A_s и A_f для указанных сплавов и скоростей нагрева.

Как видно из таблицы эффект смещения температур, связанный с увеличением скорости нагрева для сплава Fe–30 Ni–3 Ti выражен значительно сильнее, чем для сплава Fe–30 Ni. Это, по видимому, происходит из-за того, что в сплавах, легированных Ti не успевают (при больших $v_{\text{нагрева}}$) начаться процессы распада.

Если нагрев с большой скоростью ($600^\circ/\text{сек}$) производить не от комнатной температуры, а от температуры жидкого азота (сплав Fe–30 Ni), то интервал температур обратного МП смещается до

ТАБЛИЦА 1.

Материал	Скорость нагрева				Примечание
	30°/сек		500°/сек		
	A_s , °C	A_f , °C	A_s , °C	A_f , °C	
Fe-30 Ni	360	420	270	360	Приведены усреднённые значения, полученные несколькими методами
Fe-30 Ni-Ti	520	740	305	385	

полнительно в сторону низких температур ещё на 30–40°C.

Наблюдающееся смещение температур A_s и A_f при относительно больших скоростях нагрева вызвано частичным сохранением упругой энергии и её вкладе в движущую силу обратного МП.

Как будет показано далее, полное сохранение упругой энергии может оказывать более значительное влияние.

На рис. 2 представлены полные петли МП, полученные в сплаве Cu-Sn методом измерения электросопротивления [7]. Для всех трех циклов скорость охлаждения была одинаковой и составляла

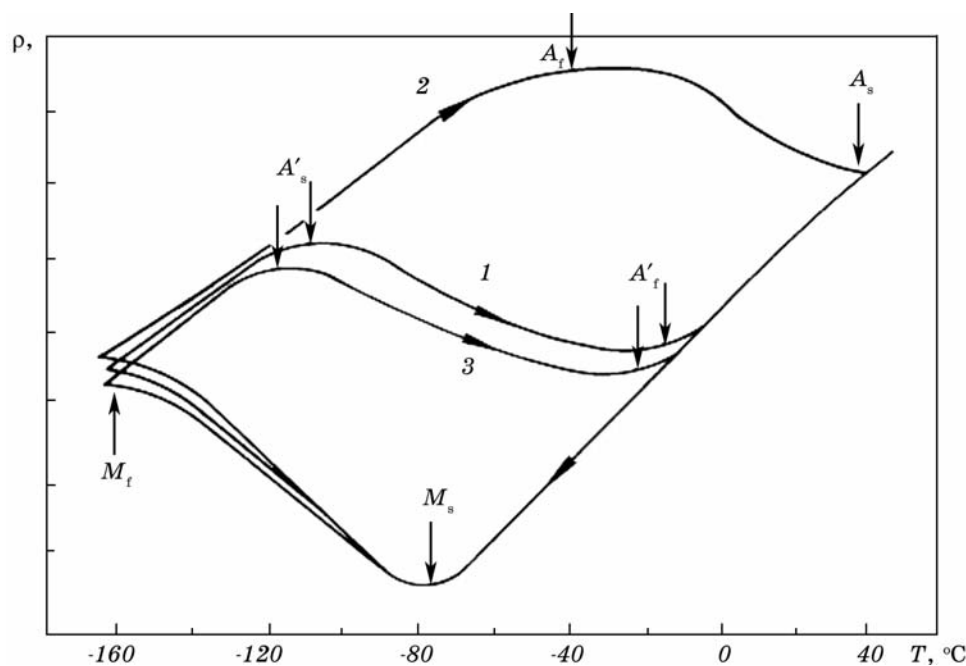


Рис. 2. Электросопротивление для последовательных циклов мартенситного превращения.

~4°C/мин. Для первого и третьего циклов скорость нагрева составляла ~100°C/сек, для второго цикла — ~90°C/мин в области температур ниже 20°C и увеличена до ~100°C/сек при температурах, где возможно протекание процессов распада. Благодаря этому, в первом и третьем циклах полного МП процессы старения практически были подавлены. Как видно из представленных результатов, во втором цикле распад протекал, но без заметного влияния на химическую движущую силу МП, т.к. температуры M_s и M_f для всех экспериментов остаются практически без изменений. Для второго цикла A_s и A_f составили -10°C и +32°C соответственно, в то время как в первом и третьем циклах МП они были равны $-125 \pm 5^\circ\text{C}$ и $-15 \pm 5^\circ\text{C}$.

Результаты, представленные на рисунке, позволяют сделать следующее заключение: когда статическая релаксация не имеет места, то $T_0 > A_f$. Применяв для описания полученных данных подход, развитый в [8], можно сделать оценки:

$$M_s = T_0 \left(1 + \frac{g_{nch}(0) - g_D}{g_{ch}} \right), \quad A_f = T_0 \left(1 + \frac{g_{nch}(0) + g_D}{g_{ch}} \right), \quad (3)$$

где g_{ch} — «химическая» движущая сила превращения, g_{nch} — «нехимическая» часть движущей силы превращения, g_D — диссипативная часть движущей силы превращения, и

$$T_0 = \frac{A_f - M_s}{2} \frac{g_{ch}}{g_D}. \quad (4)$$

Если статическая релаксация не имеет места (т.е. $g_{nch} > 0$), то при обратном МП окажется, что

$$A'_f \leq T_0 \left(1 + \frac{g_D}{g_{ch}} \right). \quad (5)$$

Сравнивая (3) и (5) и используя экспериментальные данные, представленные на рисунке, получим

$$T_0 \geq A'_f - \frac{A'_f - M_s}{2} = -18^\circ\text{C} \quad (6)$$

в то время как $A'_f = -20^\circ\text{C}$.

Неравенство $T_0 > A'_f$, по-видимому, указывает на то, что обрат-

ное МП реализуется не частично, а полностью при температурах ниже температуры термодинамического равновесия фаз при соответствующих вкладах g_{ch} и g_{nch} в движущую силу МП. В этом случае материал ведет себя как пружина, восстанавливающая форму после снятия нагрузки.

Наличие упругой энергии в системе мартенситный кристалл–матрица является важным фактором, определяющим поведение материала при внешнем воздействии (температура, деформация), когда материалы проявляют необычные физико-механические свойства — эффект памяти формы, сверхупругость, высокую демпфирующую способность и другие. Появление ориентированных напряжений в упомянутой системе проявляет себя путем возврата первоначальной формы при нагреве либо после снятия нагрузки. Такие эффекты, как двусторонний эффект памяти формы (RLC, двойной RLC) обусловлены присутствием направленных упругих напряжений [9].

Несколько слов о двойном эффекте RLC. Для его реализации в образце формируется сложное деформационно-силовое поле. Это достигается путем:

- пластической деформации при температуре ниже M_s ;
- фиксации образца в деформированном состоянии и отжиге при температурах 250–500°C в течение 0,5–30 мин;
- повторного пластического деформирования, но в направлении, противоположном первому (температура деформации — ниже M_s);
- нагрева до температур на 50–100°C выше первой термообработки в задеформированном состоянии (время выдержки — 0,5–2,5 мин);
- охлаждения до температуры ниже M_s ;
- нагрева до температуры, достаточной для обеспечения 30–70% восстановления исходной формы;
- заключительной деформации в направлении, противоположном изменению исходной формы.

Естественно, что при такой обработке в материале формируется сложное упруго-пластическое состояние, и в результате мы наблюдаем новые эффекты (рис. 3).

Возникает вопрос, наблюдаются ли мартенситные превращения и обусловленные ими свойства при сверхвысоких температурах, когда упругие напряжения либо не возникают, либо должны быстро релаксировать? Такие эксперименты были проделаны на сплавах ZrRh, ZrIr, HfNi. Характеристические температуры превращения для вышеупомянутых сплавов представлены в таблице 2.

В сплаве ZrRh наблюдается 100% восстановление формы. В сплаве ZrIr при относительно низких скоростях нагрева (1°/сек) эффект памяти формы не наблюдается, но он равен 70–75% в случае, если скорость нагрева составляет ~100°/сек. В сплаве HfNi эффект памяти формы не наблюдается при любых скоростях на-

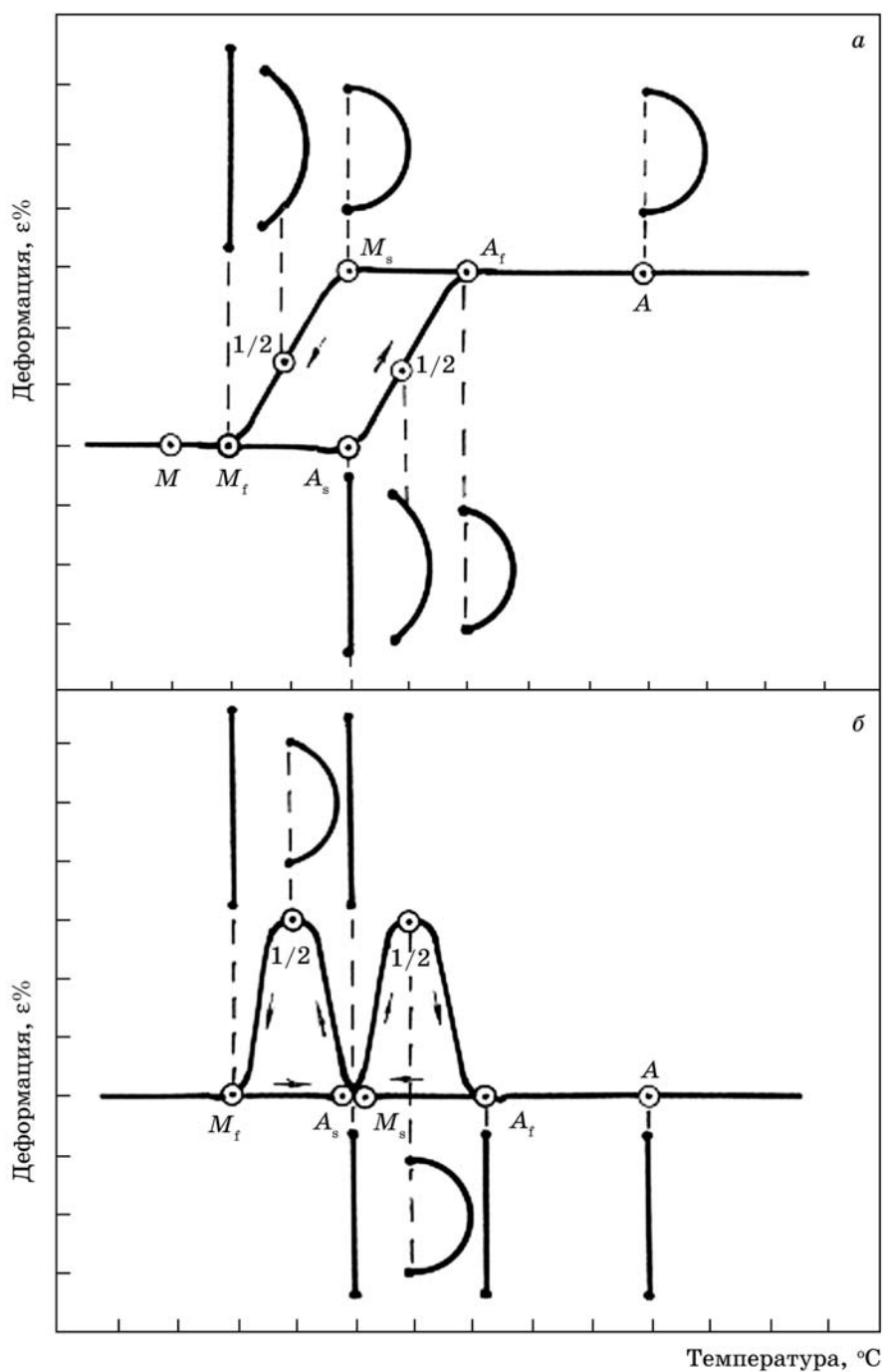


Рис. 3. Эффект памяти формы: а — обратимый; б — двойная обратимость (double reversible).

ТАБЛИЦА 2.

№	Сплав	Характеристические температуры, °C				Степень восстановления формы
		M_s	M_f	A_s	A_f	
1	ZrRh	480	350	570	680	100
2	ZrIr	740	710	880	940	70–75
3	ZrIr	1130	1060	1130	1175	–

грева (от низких до $100^\circ/\text{сек}$). Вероятно, в этом случае происходит релаксация упругих напряжений, и восстановление формы не имеет места, хотя типичная петля МП фиксируется методом температурного изменения электросопротивления (рис. 4).

Исследования термоупругого мартенсита показали, что при нагреве межфазная граница перемещается в сторону мартенсита по тому же пути (но в обратном порядке), по которому она двигалась при охлаждении в сторону высокотемпературной фазы. Такой же характер перемещения межфазных границ наблюдался при термоциклировании и в сплавах, в которых температурные области переходов $A \rightarrow M$ и $M \rightarrow A$ разделены сотнями градусов. В сплаве Cu–Al–Zn (рис. 5) [10] после закалки при ускоренном нагреве

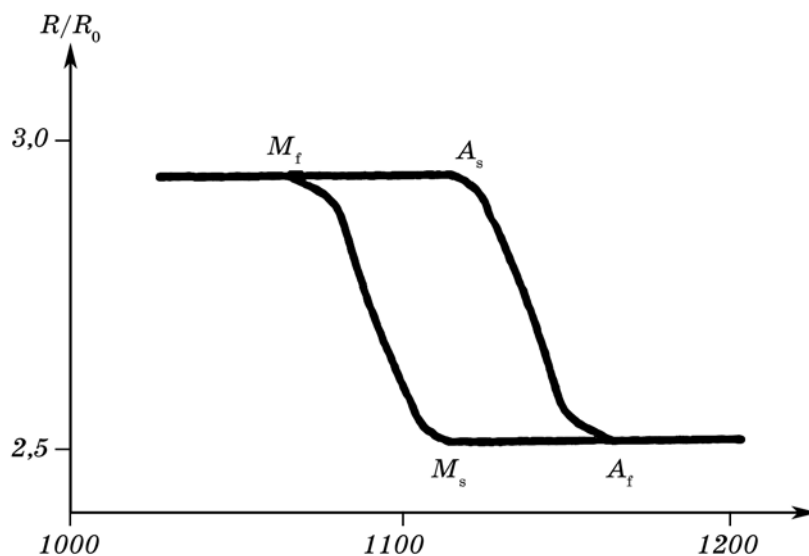


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления для сплава NiHf.

(30°/сек) превращение $M \rightarrow A$ наблюдалось в области 420°С (A_s)–510°С (A_f). После старения при 520°С, вызывающего выделение частиц α -фазы и упорядочение в β -матрице, гистерезис уменьшается на ~300°С ($A_s = 130^\circ\text{C}$, $A_f = 150^\circ\text{C}$). Уменьшение гистерезиса (до ~30°С) сопровождалось полным восстановлением исходной формы, что характерно для сплавов с термоупругим мартенситом.

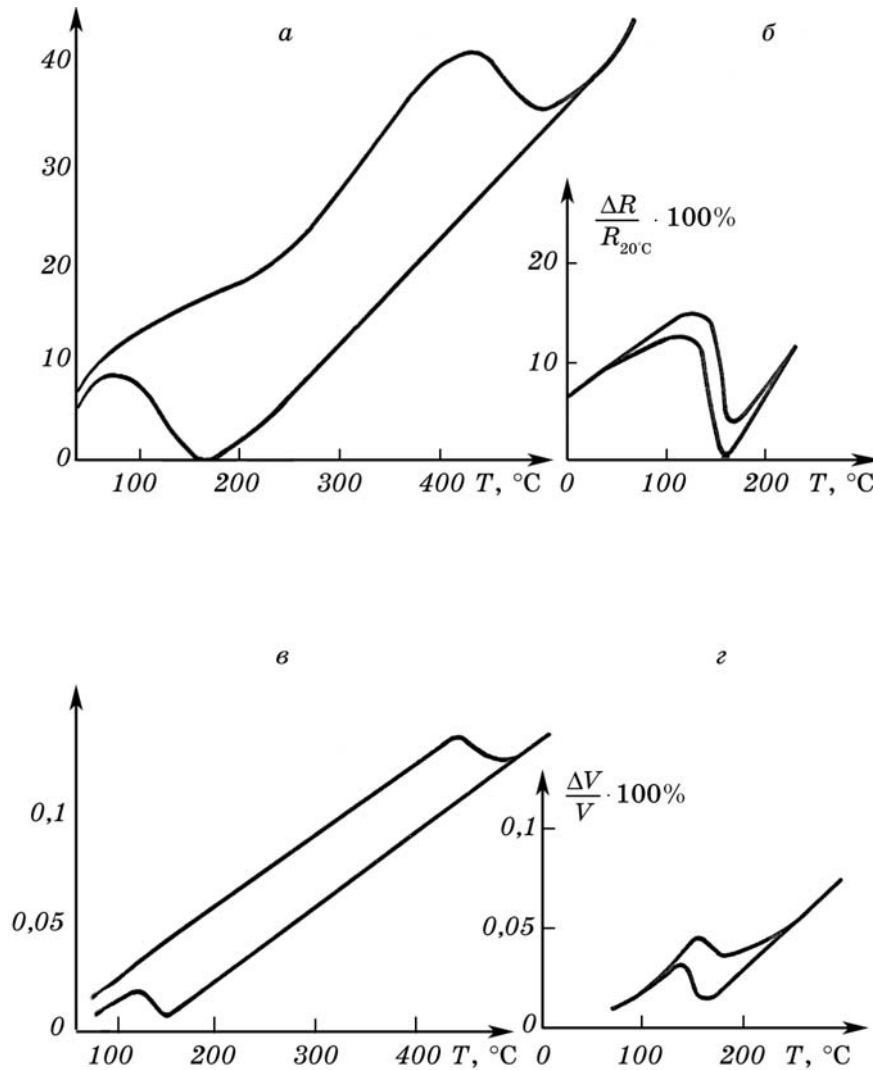


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления для сплава CuAlZn (а, б) и дилатометрические кривые (в, г), полученные после разных режимов термообработки: а и в — охлаждение со скоростью 2000°С/сек; б и г — охлаждение со скоростью ~200°С/сек.

Таким образом, благодаря созданию условий для сохранения упругих напряжений, запасаемых при прямом МП, удалось наблюдать «наведенную» термоупругость в сплаве, в котором при обычных условиях гистерезис весьма велик ($\sim 350^\circ\text{C}$), а восстановление формы составляло всего лишь $\sim 10\%$.

Подтверждением правильности объяснения наблюдаемого эффекта, являются экспериментальные результаты, полученные нами и в работе [11] на типичном нетермоупругом бинарном сплаве Fe–Ni. После сложной термической обработки, связанной с термоциклированием частично превращенного аустенита в интервале температур M_s – A_s (образцы сплава Fe–32,8 Ni предварительно очень медленно охлаждали с печи от температуры гомогенизации) были созданы условия для полного сохранения вклада упругой энергии, запасаемой при прямом МП, в движущую силу обратного МП. Результат представлен на рис. 6.

Рассмотрим процессы, имеющие место при динамической релаксации напряжений, обусловленных МП.

Удобным модельным материалом для изучения МП и ЭПФ являются сплавы системы Cu–Al–Ni. Они исследованы многими авторами, результаты их работ обобщены в ряде обзоров [12–14].

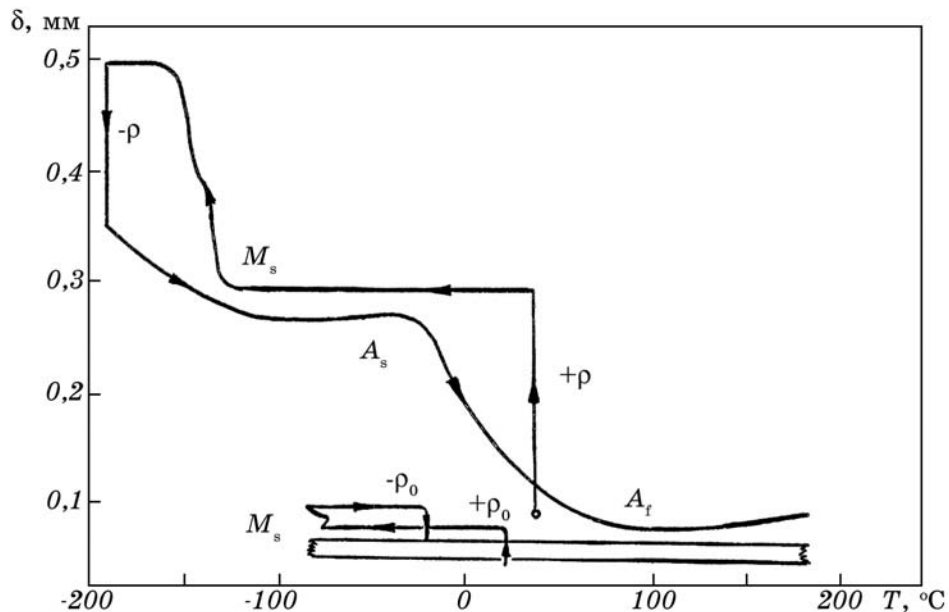


Рис. 6. Изменение величины прогиба (δ) как функция температуры (T) для бинарного сплава Fe–32,8 вес.% Ni. Предварительная обработка — частичное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение с одновременным приложением нагрузки P_0 , 10 циклов $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения без груза.

Среди этих работ следует отметить исследования «клиновидного» γ -мартенсита и двойникования γ -кристаллов [15, 16]. Клиновидный мартенсит образуется у трещин, на углах образцов и представляет собой бикристалл. При формировании образующих его γ -кристаллов направления мартенситных сдвигов близки к противоположным. Кроме того, внутри кристаллитов образуются $(\bar{1}21)_\gamma$ -двойники, причем экспериментальные данные согласуются с теоретическим расчетом [16, 17]. Такие деформационные двойники $(\bar{1}21)_\gamma$, обеспечивают релаксацию напряжений превращения [18].

Накопленная в литературе информация о мартенситном $\beta_1 \leftrightarrow \gamma$ -превращении в сплаве Cu-Al-Ni и деформационном двойниковании γ -фазы были использованы для моделирования деформационных и релаксационных процессов при $\beta_1 \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \beta_1$ переходах [18, 19]. Задача упрощалась, поскольку объемные изменения, связанные с мартенситной перестройкой, в рассматриваемой системе невелики [14], и ими можно пренебречь. Согласно модели область

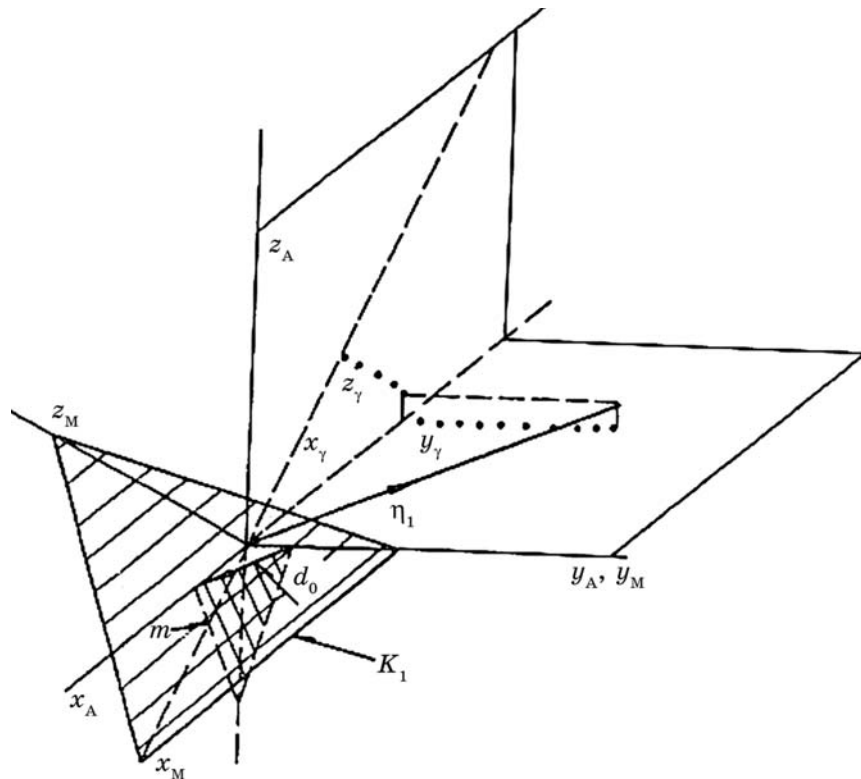


Рис. 7. Схема плоскостей скольжения $m = (3\bar{3}\bar{1})_{\beta_1}$ и $K_1 = (121)_\gamma$ и направления сдвига $d_0 = [1\bar{1}0]_{\beta_1}$ и $\eta_1 = [1; 0,7954; 0,5907]_\gamma$ при сдвигах γ_0 и s ; x_γ , y_γ и z_γ — проекции η_1 на оси x_m , y_m , z_m .

исходной фазы, имеющая сферическую форму, трансформируется в эллипсоид с главными осями a_0, b_0, c_0 , где $a_0 > b_0 > c_0$ и $b_0 = 1$, а внутри эллипсоида под действием мартенситных напряжений появляется деформационные двойники типа $(121)_\gamma$ или $(\bar{1}\bar{2}1)_\gamma$. При двойниковании небольшая сферическая область внутри большого эллипсоида трансформируется в двойниковую область в форме эллипсоида с главными осями a_1, b_1, c_1 или a_2, b_2, c_2 , соответственно (здесь $a > b > c$, $b = 1$). Мартенситная и двойниковая деформация рассматриваются в приближении чистого сдвига. Эллипсоиды деформации при двойниковых сдвигах s_{121} и $s_{\bar{1}\bar{2}1}$ и мартенситном сдвиге γ_0 строились согласно [20]. В случае двойникования $(121)_\gamma$, направления двойникового и мартенситного сдвигов близки к антипараллельным; рис. 7.

На рис. 8 показана взаимная ориентировка главных осей эллипсоидов для сдвигов γ_0, s_{121} и $s_{\bar{1}\bar{2}1}$. Между рассмотренными двойниковой и мартенситной деформациями в сплаве Cu–Al–Ni наблюдается определенное соответствие согласно соотношениям (7) и (8) (см. ниже). Они определяют условия раздвойникования термоупругого γ' -мартенсита при нагреве.

Для $(\bar{1}\bar{2}1)_\gamma$ двойника ориентационное соответствие близко к соотношению:

$$a_0 \parallel c_1, \quad c_0 \parallel a_1, \quad b_0 \parallel b_1. \quad (7)$$

В этом случае мартенситные напряжения вдоль осей a_0 и c_0 частично релаксируют, а вдоль b_0 — при двойниковании вообще не возникают. Это, так называемые, химические двойники, поскольку отсутствуют напряжения, способствующие их исчезновению (раздвойникованию) при последующем нагреве.

Для двойника $(121)_\gamma$ ориентационное соответствие близко к соотношению:

$$a_0 \parallel b_2, \quad c_0 \parallel a_2, \quad b_0 \parallel c_2. \quad (8)$$

В этом случае двойникование вызывает релаксацию растягивающих мартенситных напряжений вдоль c_0 и не влияет на соответствующие напряжения вдоль b_0 , однако стимулируют исчезновение (раздвойникование) двойника $(\bar{1}\bar{2}1)_\gamma$ при последующем нагреве.

Двойники, ориентация которых определяется соотношениями (8), называются **гибридными** [18]. Для раздвойникования химических двойников необходимо появление вдоль оси c_1 (a_1) напряжений растяжения σ'_p (сжатия σ'_c), индуцированных химической движущей силой превращения $M \rightarrow A$, [13]. Это имеет место при нагреве выше T_0 , когда межфазная граница приближается непосредственно к границе двойника.

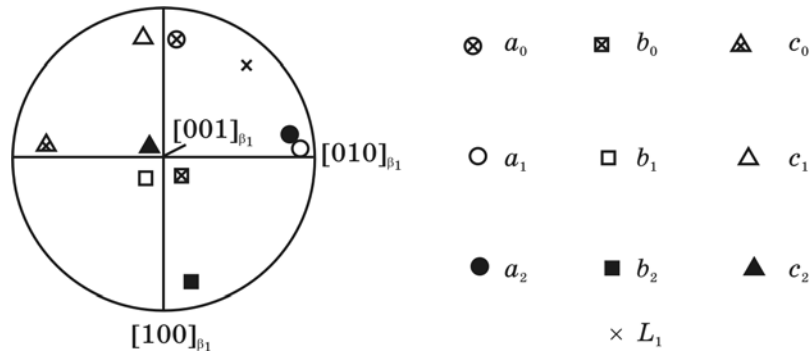


Рис. 8. Стереиграфическая проекция осей растяжения L_1 и осей a, b, c (с соответствующими индексами) эллипсоидов деформации [18].

На рис. 9 приведена схема, поясняющая как напряжения (показаны стрелками), воздействующие со стороны матрицы на кристалл мартенсита, уменьшаются при появлении в нем деформационного (химического) двойника [18, 21]. Напряжения τ , воздействующие со стороны матрицы на кристалл, уравниваются реактивными напряжениями частично релаксируя при этом. Это стимулирует дальнейший рост γ -кристаллов в β_1 -матрице.

В [18] были приближенно оценены напряжения раздвоичкования $\tau_{рд}$ в сплаве Cu–Al–Ni при температуре A_f . Рассматривали γ -кристалл с плоскостью габитуса $m = (3\bar{3}1)_{\beta_1}$ и внутренним двойникованием $(121)_{\gamma}$. Предполагалось, что $\tau_{рд}$ индуцируется химической движущей силой ΔF при $\gamma \rightarrow \beta_1$ -превращении, относительная величина суммы объемов несдвоичкованной и сдвоичкованной частей γ -кристалла составляет 1 ($V_{\gamma} + V_s = 1$), отношение объемов V_{γ} и V_s составляет $V_{\gamma}/V_s = s/\gamma_0$. Предполагалось также, что мартенситные напряжения, вызвавшие двойникование, при нагреве стремятся к нулю. Величину $\tau_{рд}$ оценивали из соотношения:

$$s\tau_{рд} = \Delta H(A_f - T_0)/T_0, \tag{9}$$

где правая часть — выражение $\Delta F^{\gamma \rightarrow \beta_1}$; $\Delta H = 63 \text{ Дж/см}^3$ [25], $V_s = 0,3$; $V_{\gamma} = 0,7$; $T_0 = 0,5(A_f + M_f)$. Оказалось, что $\tau_{рд} > \tau_d$, где τ_d — критические напряжения двойникования (согласно [22] $\tau_d = 9 \text{ МПа}$).

В [18–19] рассмотрены аккомодационные и релаксационные процессы в мартенсите сплавов системы Cu–Al–Ni при проявлении эффекта памяти формы.

Исследован случай когда образец охлаждали в условиях внешних напряжений, а нагревали либо в тех же условиях или в разгруженном состоянии. Оказалось, что обратимая деформация в этом случае невелика. Даже при внешних напряжениях простого

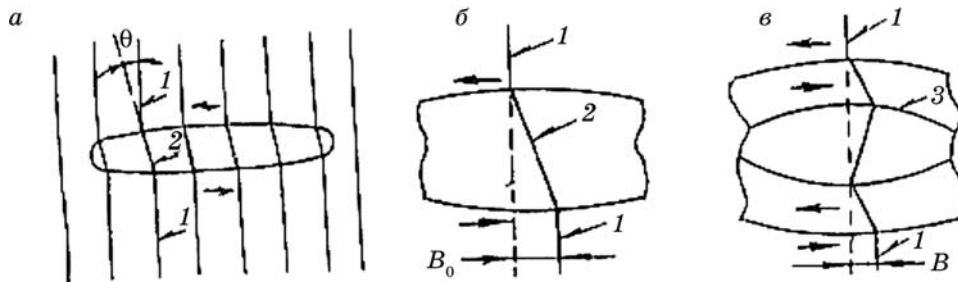


Рис. 9. Схема мартенситного кристалла в аустенитной матрице; θ — угол между соответствующими кристаллическими плоскостями аустенита (1) и мартенсита (2) (а); б — начальное смещение β_0 ; в — уменьшенное смещение β и внутренний двойник (3), [18].

(одноосного) растяжения, близких к разрушающим, удлинение не превышало 1,5%, тогда как при мартенситном сдвиге $\gamma_0 = 0,11$ оно должно составлять около 5%. Было предположено, что в условиях действия внешних напряжений кристаллы мартенсита охлаждения также содержат деформационные двойники типа $(\bar{1}\bar{2}1)_{\gamma'}$, обеспечивающие соответствие между формой исходной области β_1 -фазы и формой кристалла γ' -мартенсита. Тогда в оптимальных условиях для роста оказывается те γ' -кристаллы, в которых системы мартенситного γ'_0 и двойникового сдвигов благоприятно ориентированы относительно внешних напряжений. Механизм роста кристалла γ' -мартенсита при охлаждении в поле направленной внешней растягивающей нагрузки связан с двумя процессами: сдвигом γ_0 , обеспечивающем удлинение образца; сдвигом $s_{\bar{1}\bar{2}1}$, обеспечивающем релаксацию мартенситных напряжений, задерживающих рост. Чтобы стимулировать оба эти процесса ось растяжения L должна находиться между осями a_0 и a_2 (рис. 10, область Г).

Такое положение оси растяжения обуславливает относительно небольшое (1,5%) удлинение образца при охлаждении его в интервале температур $A \rightarrow M$ -превращения в условиях действия растягивающей нагрузки. В случае разгрузки образца при нагреве для завершения $M \rightarrow A$ -перехода и полного восстановления формы образца не требуется перегрева выше точки A_f , соответствующей превращению в отсутствии внешних напряжений. Если образец нагревается в нагруженном состоянии, температура завершения $M \rightarrow A$ -перехода и, следовательно, восстановления формы повышается от A_f до A'_f в связи с дополнительной работой химической движущей силы, обеспечивающей раздвойникование мартенсита. Величину $A'_f \rightarrow A_f$ можно приближенно оценить соотношением:

$$\sigma_p [\gamma_0 \cos \varphi \cos(180^\circ - \lambda) + s \cos \varphi_1 \cos \lambda_1] \approx -\Delta H(A_f - A'_f) T_0^{-1}, \quad (10)$$

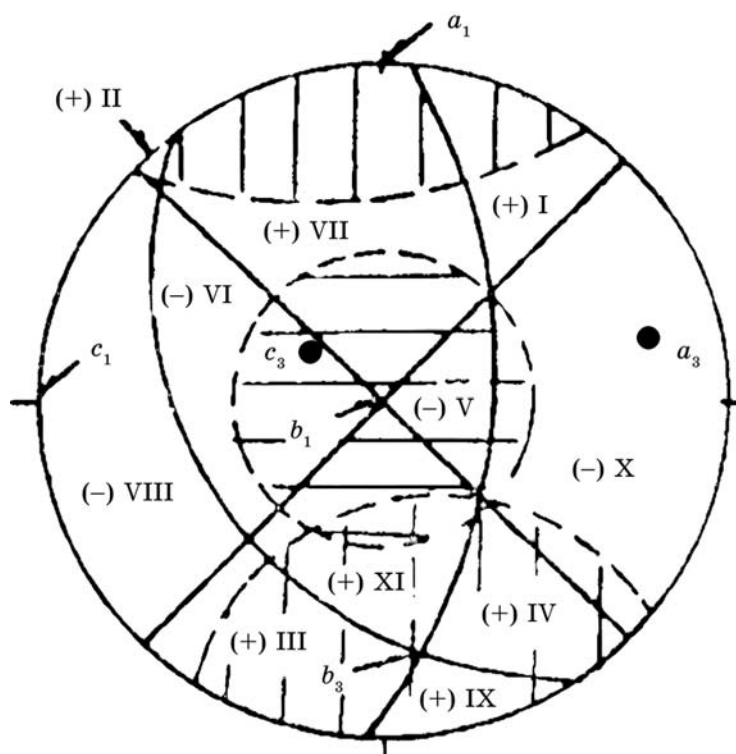


Рис. 10. Стереографическая проекция: схема областей растяжения и сжатия при сдвигах γ_0 и s_3 (мартенситном и при $(101)_\gamma$ двойниковании). Прямые, пересекающиеся в точке b_1 — следы круговых сечений при трансформации единичной сферы в эллипсоид при сдвиге γ_0 , а в точке b_3 пересекаются следы круговых сечений при трансформации единичной сферы в эллипсоид при сдвиге s_3 . В области растяжения (сжатия) лежат точки $a_1(c_1)$ сдвига γ_0 и точки $a_3(c_3)$ для сдвига s_3 ; знаки «+» и «-» указывают области растяжения и сжатия, соответственно при сдвиге γ_0 .

где σ_p — внешняя нагрузка; γ_0 и s — мартенситный и двойниковый сдвиги. Левая часть формулы (10) — механическая работа внешних сил, противодействующих обратному превращению и раздвойникованию, а правая часть — увеличение химической движущей силы $M \rightarrow A$ -превращения в результате нагрева от A_f до A'_f . В случае $\sigma_p = 75$ МПа расчетное значение $(A'_f - A_f) = 9^\circ$.

Таким образом, в условиях внешней нагрузки система деформационного двойникования, обеспечивающая соответствие между формой исходной области β_1 -фазы и соответствующей областью γ мартенсита, не изменяется и накладывает ограничения на величину макродеформации образца при охлаждении сплава в условиях действия внешних напряжений.

В [25] исследовали образование мартенсита в интерметаллическом соединении ZrCu. Было обнаружено, что прямое мартенситное превращение в ZrCu протекает путем совместного образования двух моноклинных мартенситных фаз. Структура одной из них относится к типу $B19'$, в то время как другая является сверхструктурой предыдущей и относится к пространственной группе Cm [26]. Дифференциальная сканирующая калориметрия (рис. 11) позволила обнаружить не только температурные интервалы образования и исчезновения упомянутых выше мартенситных фаз, но и тепловые эффекты, присущие $B2 \leftrightarrow B19'$ - и $B2 \leftrightarrow Cm$ -мартенситным переходам.

Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия с последующей обработкой результатов по методу Ритвельда позволила выявить объемные доли $B19'$ - и Cm -мартенситных фаз и их температурные зависимости при охлаждении и нагреве на замкнутом цикле мартенситного превращения (рис. 12). Сравнение результатов показанных на рис. 11 и 12 приводит к выводу, что $B19'$ -мартенсит, свободный от внутренних дефектов [26], образуется первым, в то время как сдвойникованный Cm -мартенсит завершает прямое мартенситное превращение. Обратное мартенситное превращение начинается с исчезновения $B19'$ -мартенсита. Эти факты дают нам основание заключить, что мартенситное превращение в ZrCu имеет нетермоупругий характер. Концепция термоупругости, подтвержденная экспериментально [2], включает требование, согласно которому порции мартенсита, образовавшиеся последними, превращаются в аустенит при нагреве в первую очередь. В ZrCu имеет место прямо противоположная ситуация. Такой порядок образования \leftrightarrow исчезновения мартенситных кристаллов в ZrCu может также быть причиной более интенсивной диссипации энергии на полном цикле мартенситного превращения, поскольку $B2 \leftrightarrow Cm$ -мартенситный переход требует серьезного перегрева через $B19'$ -барьер. Кроме того, было установлено, что параметры решетки $a_{B19'}$ и a_{B2} сравниваются при охлаждении при температуре M_s (рис. 13). Принимая во внимание ориентационное соотношение для ZrCu $[100]_{B2} \parallel [100]_{B19'}, (011)_{B2} \parallel (001)_{B19'}, (011)_{B2} \parallel (010)_{B19'}$, установленное в [21], становится понятно, что идеальное совпадение (100) межплоскостных расстояний является причиной первоочередного образования $B19'$ -мартенсита при прямом мартенситном превращении.

Вышеупомянутые экспериментальные данные позволили установить механизм мартенситного превращения в интерметаллическом соединении ZrCu. Таким образом, $B19'$ -мартенситные кристаллы, формирующиеся изначально, вызывают упругие напряжения в окружающем аустените. Релаксация этих напряжений протекает не путем создания внутренних дефектов, а за счет образования по соседству новой мартенситной фазы (Cm -мартенсита), ко-

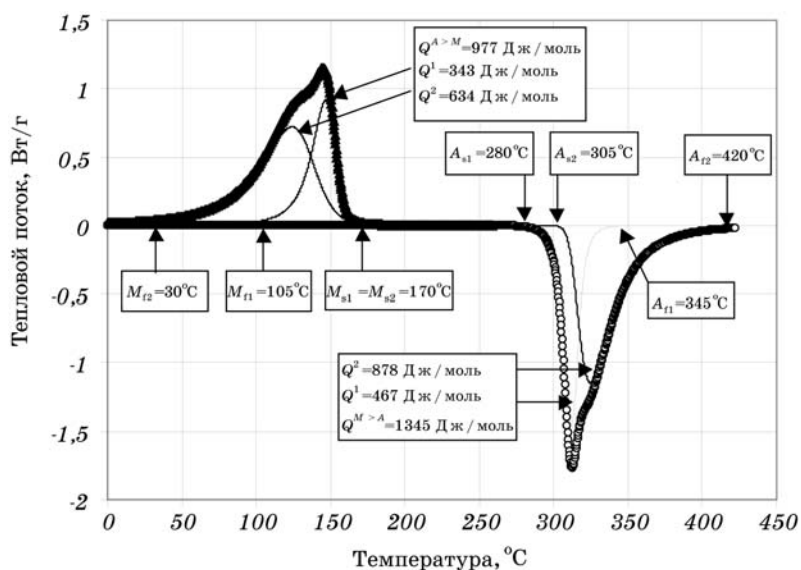


Рис. 11. Результаты измерений дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC) второго цикла МП в сплаве ZrCu (скорость нагрева 10°C/мин; 1 — B2↔B19', 2 — B2↔Cm).

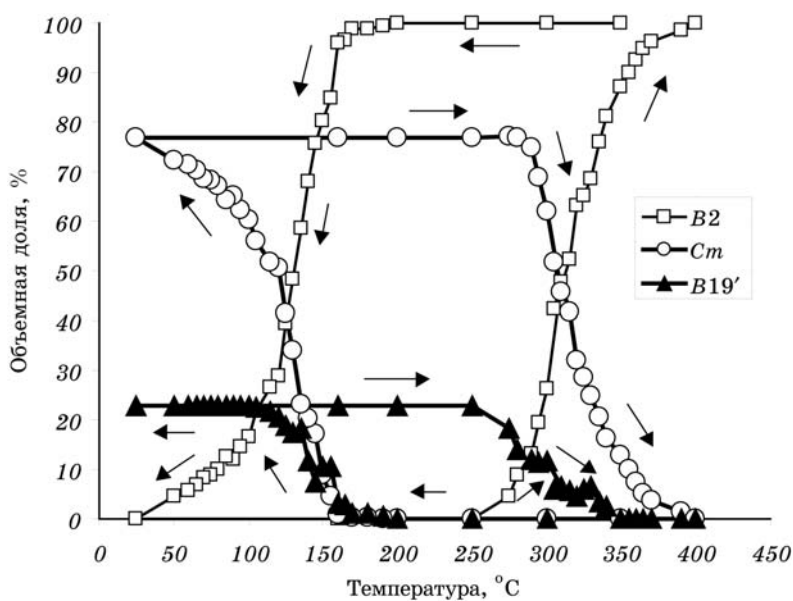


Рис. 12. Объемные доли B2-фазы, Cm- и B19'-мартенситных фаз, определенные из высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии с обработкой результатов по методу Ритвельда при замкнутом цикле мартенситного превращения в сплаве ZrCu.

торая очень близка $B19'$ структурно и слегка отличается упорядочением (параметры a , b удвоены при тех же параметре c и угле моноклинности). Как только упругие напряжения релаксируют указанным выше путем, образование $B19'$ -мартенсита опять становится энергетически выгодным, последующее образование его кристаллов снова вызывает появление упругих напряжений, и их релаксация снова повторяется и т.д. С определенного момента формируется только внутренне сдвойникованный Sm -мартенсит, причем в этом случае релаксация внутренних напряжений, уже осуществляется по «нормальному» механизму дополнительного сдвига с инвариантной решеткой. Обратное мартенситное превращение начинается снова с исчезновения $B19'$ -мартенсита после сильного перегрева, поскольку Sm -мартенсит стабилизирует своего $B19'$ -предшественника. В результате мы имеем значительный гистерезис мартенситного превращения при значительной макроструктурной обратимости, отражающейся в практически полном восстановлении формы при ЭПФ. Такая необычная ситуация возможна благодаря вышеупомянутому механизму образования Sm -мартенсита, который выполняет роль пластической деформации в данном конкретном случае.

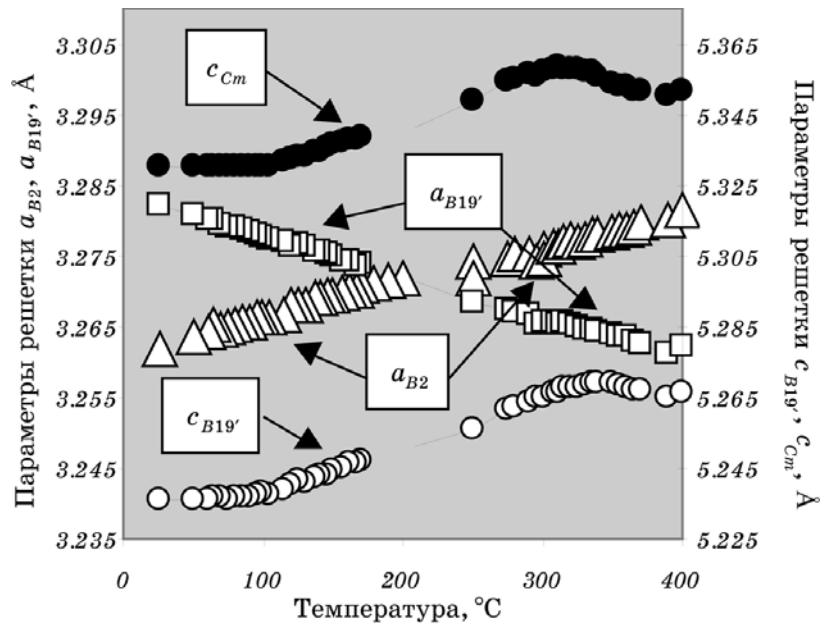


Рис. 13. Изменение параметров решетки $B2$ -, Sm - и $B19'$ -фаз определенных из высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии с обработкой результатов по методу Ритвельда при замкнутом цикле мартенситного превращения в сплаве $ZrCu$.

До сих пор мы рассматривали только упругие напряжения, естественным образом возникающие при протекании прямого МП. Возникает вопрос, возможно ли ввести в систему мартенситные кристаллы–матрица дополнительные источники внутренних напряжений? По-видимому, для этого необходимо создать иные источники внутренних напряжений, которые оказывали бы такое же действие на обратное МП, как и упругие превращения, запаасаемые при прямом МП. Многочисленные экспериментальные результаты, полученные нами, свидетельствуют о том, что выделившиеся при распаде частицы могут быть источниками таких напряжений, если они когерентны с матрицей и не теряют когерентности с мартенситными кристаллами, образующимися в той же среде. Эксперименты были выполнены на сплавах системы Fe–Ni–X, где X — третий (четвертый) легирующий элемент.

Влияние легирующих элементов на характеристики МП таких сплавов представлено в табл. 3. Элементами, которые создают пересыщенный твердый раствор в этих сплавах, являются Ti, Al, Nb, Ta.

Наличие этих элементов приводит в процессе отжига к образованию двух систем выделений: γ' в виде сферических включений и γ'' в виде пластинчатых выделений (рис. 14). Частицы γ' -фазы выделяются в процессе отжига сплавов Fe–Ni–Co–Ti при более высоких температурах и за более короткое время (750°C, 3 часа), чем частицы γ'' -фазы в сплавах Fe–Ni–Nb(Ta) (650°C, 12,5 часов), при этом в обоих случаях наблюдается полное восстановление формы. Добавка Co к этим сплавам повышает температуру M_s , что увеличивает вероятность практического использования этих сплавов.

Так как улучшение эффекта памяти формы в сплавах Fe–Pt и Fe–Ni–Co–Ti связано с высокой тетрагональностью мартенсита, обусловленной упорядочением по $L1_2$ как всего сплава в целом, так и выделившихся частиц, можно сделать вывод, что высокая тетрагональность мартенсита является необходимым условием для проявления эффекта памяти формы в сплавах на основе железа с ГЦК–ОЦК(Т) мартенситным превращением. Непосредственное влияние упорядочения по $L1_2$ на тетрагональность мартенсита было четко показано на сплавах Fe₃Pt. Какой фактор контролирует мартенситную структуру с мелкими когерентными частицами?

Такое же самое упорядочение $L1_2$ в частицах, имеющих различный состав, наводит на мысль, что тетрагональное искажение решетки мартенсита вызвано тетрагональной симметрией атомного упорядочения в частицах.

Чтобы подтвердить это предположение, были исследованы сплавы системы Fe–30 вес.% Ni–Nb, в которых наблюдается выделение частиц γ'' -фазы. Эти частицы отличаются от частиц γ' -фазы только типом порядка, а все остальные их свойства подобны.

ТАБЛИЦА 3.

Элементы	ат. %	Изменение M_s	Изменение гистерезиса	Изменение твердости	Минимальный гистерезис	Выделение частиц	Вклад элементов
Fe	ball.						Основа
Ni	26–32	↓		↑			Основа
Ti	< 5	↓	↑	↑	50 К	γ	Легирующий элемент
Al	< 4	↓	↑	±	?		Легирующий элемент
Nb	< 4	↓	↑	↑	180 К	γ'	Легирующий элемент
Ta	< 3	↓	↑	↑	180 К		Легирующий элемент
Co	< 12	↑	±	±			Легирующий элемент

Частицы γ' -фазы образуются как когерентные, упорядоченные по типу $D0_{22}$ в форме тонких пластин (рис. 14). Равномерно распределенные мелкие частицы γ' -фазы непосредственно влияют на зарождение и рост мартенситных кристаллов вследствие их наследования мартенситом. Но их кристаллическая решетка после мартенситного превращения окружающей их матрицы не меняется, остается, по-прежнему, ГЦК. Было обнаружено [23], что частицы γ' -фазы, первоначально имеющие такую же ориентацию, как и аустенит, испытывают переориентацию как относительно мартенсита, так и аустенита, образовавшегося в результате обрат-

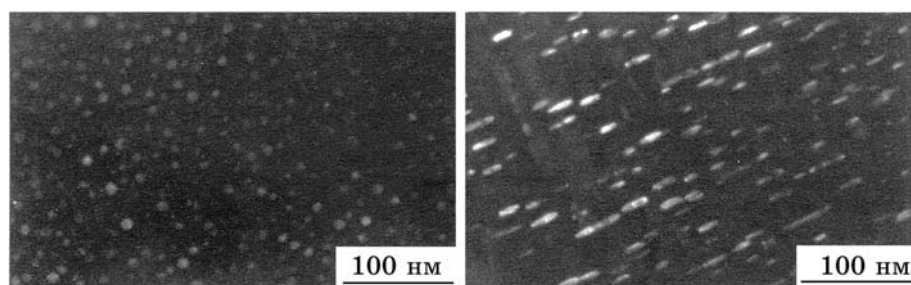


Рис. 14. Темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе (100) частиц γ' -фазы, выделившихся в сплаве Fe–29 Ni–10 Co–5 Ti состаренном при 750°C, 3 часа (слева) и частиц γ' -фазы, выделившихся в сплаве Fe–30 Ni–6,8 Nb, состаренном при 650°C 12,5 часа (справа).

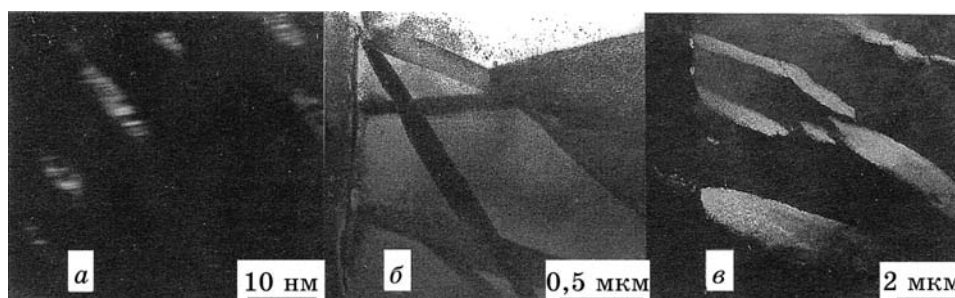


Рис. 15. Электронная микроскопия сплава Fe–30 Ni–6,8 Nb состаренного при 650°C: *a* — γ' -частицы, унаследованные мартенситным кристаллом и деформированные в результате мартенситного превращения. Темное поле. *б* — морфология мартенситных пластин; *в* — большие кристаллы мартенсита, оставшиеся после отжига при 700°C.

ного МП. Также было обнаружено, что γ' -частицы деформируются в процессе МП (рис. 15, *a*). Не ясно, происходит ли эта деформация сдвигом или двойникованием. Морфология мартенсита представляет собой смесь тонких пластин и ленточного мартенсита (рис. 15, *б*). Наблюдали сдвойникованные пластины с мидрибом, но дислокации, расположенные на периферии кристалла, не были идентифицированы. Тетрагональность мартенсита достигала 2,5% после старения в течение 90 Кс и уменьшалась при дальнейшей выдержке.

Частицы γ и γ' при условии их гомогенного распределения являются источником упругой энергии, величину которой можно описать следующим выражением:

$$E = c \cdot \mu \cdot \varepsilon^2 \cdot (a/b) / 2, \quad (11)$$

где c , μ , a , b — объемная доля частиц, модуль сдвига, их толщина и длина, соответственно; ε — деформация, которую испытывают частицы при мартенситном превращении. Величину μ можно оценить из кривых упрочнения при деформации сплавов на основе Fe [28], предполагая, что частицы наклепываются не меньше, чем матрица. Тогда мы можем считать, что $\mu \approx 500 / 0,002 = 2,5 \cdot 10^4$ МПа. Было показано [28], что при МП частицы испытывают вращение вокруг оси [110] на угол 5–6°, т.е. $\varepsilon = 2 \sin 6^\circ \sim 0,2$.

Предполагая, что $c = 0,1$, мы имеем $E = 32$ кал/моль для частицы пластинчатой формы ($(a/b) = 0,2$) и 160 кал/моль для сферической частицы. Эти величины сравнимы с движущей силой МП для сплавов на основе Fe–Ni ($G \approx 280$ кал/моль [7]). В рамках предложенной модели деформация частиц определяет величину запасаемых упругих напряжений вне зависимости от природы де-

формации (упругая или структурная деформация, двойникование или пластический сдвиг). Чем больше объемная доля выделившихся частиц, тем выше уровень возникающих упругих напряжений. Согласно формуле (11), аспектное отношение мартенситных кристаллов играет существенную роль в величине запасаемой упругой энергии, последняя выше в материалах со сферической формой выделившихся частиц (γ' -фаза), чем в сплавах, где они обладают пластинчатой формой. Естественно, что существенную роль в процессе появления упругой энергии играет размер частиц. По-видимому, характерный размер, при котором происходит накопление упругой энергии, не должен превышать величину сдвига с инвариантной решеткой или, например, толщину двойника.

Из предложенной модели следует, что причина приближения характеристик МП в сплавах на основе Fe–Ni к термоупругому поведению связана именно с этим обстоятельством, а не со степенью тетрагональности решетки мартенсита [28].

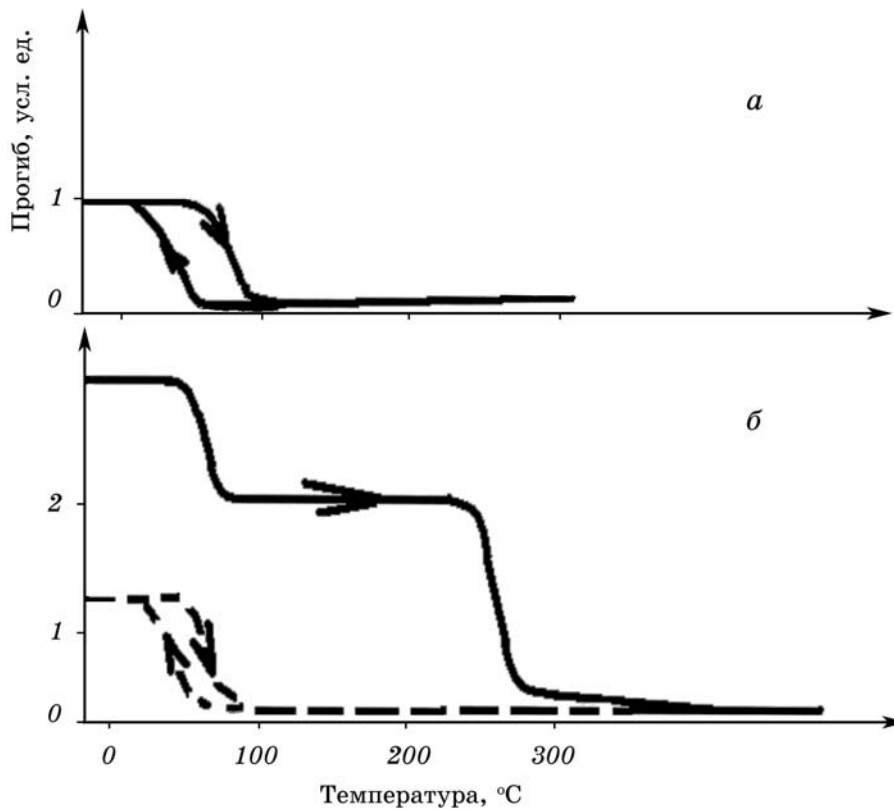


Рис. 16. Изменение прогиба (усл. ед.) при нагреве закаленного (а) и после динамического старения при 250°C 5 мин (б) сплава Cu–Al–Mn.

В ранних работах Г. В. Курдюмова, а также в исследованиях других авторов, прослеживается идея о том, что неоднородности различного масштаба (от атомного размера до макроскопических величин), а также неоднородное напряженное состояние, должны существенным образом сказываться на протекании мартенситных превращений. В качестве примера на рис. 16 представлена температурная зависимость изменения прогиба образца сплава системы Cu–Al–Mn после закалки подвергнутого динамическому старению (нагрев с одновременным приложением внешней нагрузки). Как видно из рисунка, кроме обычного восстановления формы в интервале температур обратного МП, имеет место одноразовое восстановление формы в области высоких (для материалов на основе меди) температур, обусловленное наличием когерентных продуктов распада, неодинаково распределенных вдоль поперечного сечения образца. Такой же эффект имеет место в сплавах на основе Fe–Ni–Co–Ti, которые вообще (при определенных составах) не проявляют МП.

Хотя эти примеры не столько характеризуют особенности МП, а скорее свидетельствуют о наличии иных, чем мартенситные, механизмов памяти формы, они заставляют нас более внимательно относиться к исследованию МП в существенно неоднородных по напряженному состоянию материалах.

В качестве еще одной иллюстрации этого положения рассмотрим дилатометрическое поведение эквивалентного сплава TiNi, находящегося в различном напряженном состоянии (рис. 17):

- без нагрузки (*a*),
- под действием растягивающих напряжений (*b*),
- под действием сжимающих напряжений (*в*).

Оригинальность проведенного эксперимента заключается в том, что напряженное состояние осуществляли с помощью обоймы, в которую помещали исследуемый образец, причем адгезия между образцом и обоймой была достаточно надежной, благодаря слою припоя между ними.

Как видно дилатометрическая кривая материала (по сравнению с литературными данными) характеризуется наличием двух мартенситных переходов: $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (прямой) и $B19' \rightarrow B2 \rightarrow R$ (обратный).

При наличии растягивающих напряжений ($\alpha_{Cu} > \alpha_{TiNi}$) имеет место подавление превращения $R \rightarrow B19'$ (*b*). Сжимающие напряжения, наоборот, воздействуют на $B2 \rightarrow R$ переход.

ВЫВОДЫ

Вопрос о релаксации упругих напряжений, возникающих при прямом мартенситном превращении, достаточно сложен, многообразен и открывает пути для управления характеристиками МП,

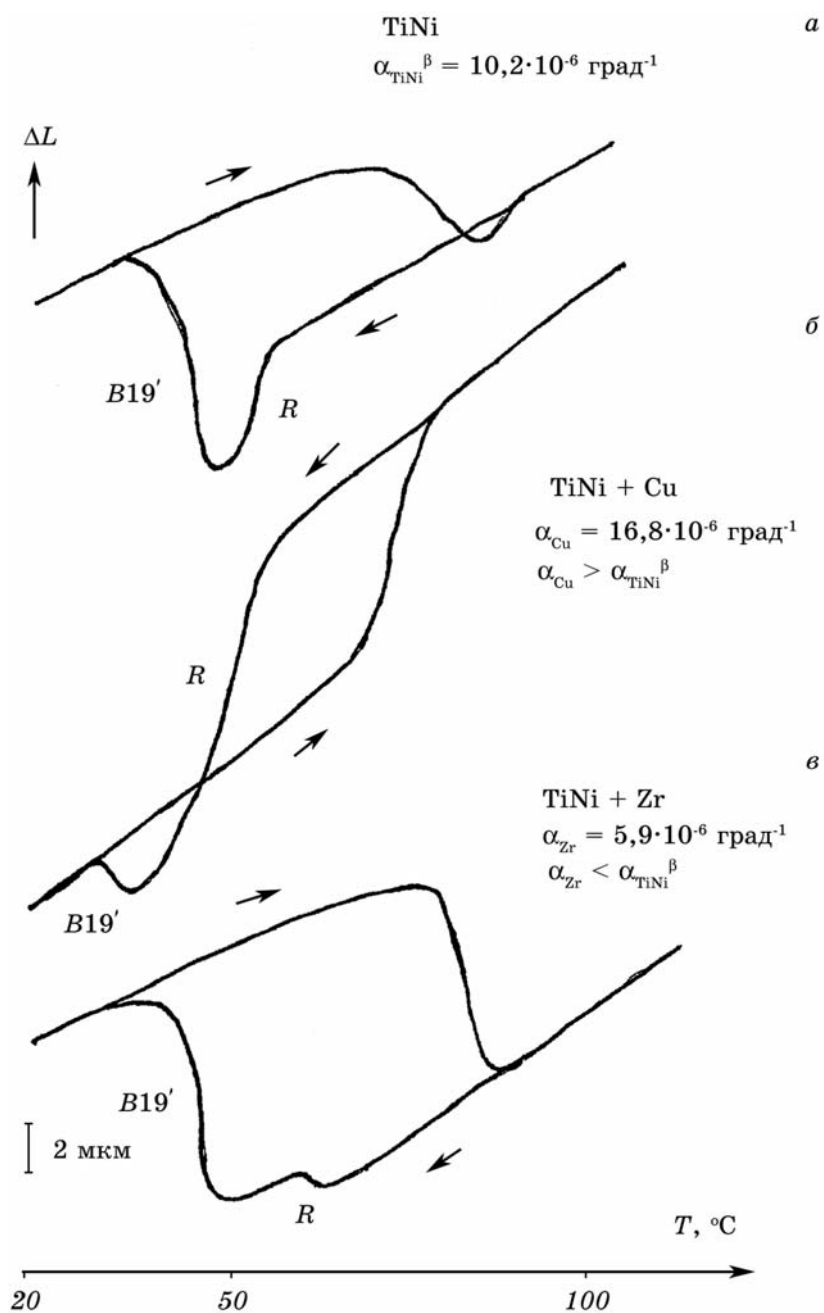


Рис. 17. Дилатометрические кривые проволоки TiNi, впаянной мягким припоем в медную и циркониевую обоймы: (а) TiNi \varnothing 2 мм, $L=17,5$ мм; (б) TiNi \varnothing 2 мм в медной обойме \varnothing 3 мм, $L=19,9$ мм; (в) TiNi \varnothing 2 мм в циркониевой обойме \varnothing 3 мм, $L=19,7$ мм.

особенно, в сплавах с так называемым нетермоупругим мартенситным переходом.

Разделение материалов, испытывающих МП, на термоупругие и нетермоупругие достаточно условно, и практически всегда можно найти методы воздействия, позволяющие существенно влиять на тип МП, во всяком случае, уменьшать температурный гистерезис МП и, как следствие, увеличивать степень восстановления формы.

Без знания закономерностей МП, в частности, релаксационных характеристик мартенситного перехода, трудно создавать материалы с заданным набором физических и механических характеристик.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Курдюмов, *ЖТФ*, **18**: 993 (1948).
2. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **66**: 211 (1949).
3. G. V. Olson and M. Cohen, *Scr. Met.*, **9**: 1247 (1975).
4. Ж. Фридель, *Дислокации* (Москва: Мир: 1967).
5. G. Guenin, M. Morin, P. F. Gobin, W. Dejonghe, and L. Delaey, *Scr. Met.*, **11**: 1071 (1977).
6. Л. И. Беляков, *МиТОМ*, **8**: 2 (1976).
7. Ю. Н. Коваль, В. В. Немошкаленко, *О природе мартенситных превращений* (Киев: Препр. ИМФ НАНУ: 1998).
8. Ю. И. Паскаль, Л. А. Монасевич, *Изв. вузов. Физика*, **11**: 98 (1978).
9. Ю. Н. Коваль, Л. М. Неганов, *Авторское свидетельство СССР*, 1976, № 606894; *Авторское свидетельство СССР*, 1977, № 676045.
10. Ю. Н. Коваль, С. Ю. Кондратьев, Р. Я. Мусиенко и др., *ФММ*, **50**: 1326 (1980).
11. Ю. Н. Коваль, В. И. Коломыцев, Р. Я. Мусиенко, *Металлофизика*, **6**: 96 (1984).
12. J. H. Chen, S. S. Hsu, and P. C. Clapp, *Scr. Met.*, **13**: 781 (1979).
13. Дж. Кристиан, *Физическое металловедение* (Москва: Мир: 1968).
14. Х. Варлимонт, Л. Делей, *Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота* (Москва: Наука: 1980).
15. Л. Г. Хандрос, И. А. Арбузова, *Металлы, электроны, решетка* (Киев: Наук. думка: 1975), с. 109.
16. Г. В. Курдюмов, В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *Кристаллография*, **6**: 210 (1961).
17. K. Otsuka and K. Shimizu, *Trans. JIM*, **15**: 103 (1974).
18. M. S. Wechslur, D. S. Lieberman, and T. A. Read, *J. Metals*, **5**: 1503 (1953); J. S. Bowels and J. K. Mackenzie, *Acta Met.*, **2**: 129 (1954).
19. Yu. N. Koval and P. V. Titov, *Phys. Metals*, **14**, No. 11: 1226 (1995).
20. П. В. Титов, *ФММ*, **66**, № 3: 551 (1988).
21. М. В. Классен-Неклюдова, *Механическое двойникование кристаллов* (Москва: Изд. АН СССР: 1960).
22. Б. Любов, А. Ройтбурд, *ДАН СССР*, **120**: 1011 (1958).
23. N. Otani, Y. Funatsu, S. Ichinose, S. Miyazaki, and K. Otsuka, *Scr. Met.*, **17**: 745 (1983).
24. Yu. N. Koval and G. E. Monastyrsky, *Scr. Met.*, **28**: 41 (1993).

25. L. Ya. Vinnikov, I. Ya. Georgieva, and L. G. Maistrenko, *Metallofizika*, **55**: 24 (1974).
26. E. Schiel and E. Safting, *Arch. Eisenhuttenuw.*, **31**: 625 (1960).
27. G. S. Firstov, J. Van Humbeeck, and Yu. N. Koval, *J. Physique IV*, **11**, Pr8: 481(2001).
28. J. W. Seo and D. Schryvers, *Acta Mater.*, **46**, No. 4: 1165 (1998).
29. G. S. Firstov, J. Van Humbeeck, and Yu. N. Koval, *Mater. Sci. Eng. A*, **378**, No. 1–2: 2 (2004).
30. Yu. N. Koval and G. E. Monastyrsky, *J. Physique IV*, **5**, C8: 397 (1995).