

07,12

## Механизм влияния размера нанокристаллов на параметры кривых псевдоупругой и термоупругой деформации сплавов с эффектом памяти формы

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 сентября 2018 г.)

В рамках теории размытых мартенситных переходов (РМП) сделан анализ имеющихся в литературе данных о влиянии размера нанокристаллов сплавов с эффектом памяти формы на параметры кривых их псевдоупругой и термоупругой деформации. Особенностью теории РМП является то, что она базируется как на термодинамических, так и кинетических соотношениях, что делает ее чувствительной к структуре сплава на мезоскопическом уровне. Это позволяет установить функциональную зависимость параметров мартенситной деформации нанокристаллов от размера их поперечного сечения  $D$ . В результате анализа найдено, что коэффициент деформационного (мартенситного) упрочнения и гистерезис кривых псевдоупругой деформации субмикроструктур сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  изменяются с  $D$  по закону  $1/D^2$ . По аналогичному закону изменяется температурный интервал ( $M_s - M_f$ ) мартенситного перехода в нанокристаллах сплава  $\text{TiNi}$ . Найденные зависимости являются результатом ограничения (constrain) перемещения дислокаций фазового превращения поперечными размерами кристалла. Установлен также кинетический механизм возникновения критического размера нанокристалла  $D_k$ ; при поперечных размерах кристалла меньше критического переход аустенита в мартенсит не происходит.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47128.255

### 1. Введение

В связи с миниатюризацией различных технических устройств число исследований деформационных и функциональных свойств кристаллов сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) с наноразмерами в одном [1], двух [2] или трех [3] направлениях постоянно растет. В настоящий момент установлены такие особенности деформации этих кристаллов, как существенное увеличение напряжения начала мартенситной деформации у них по мере уменьшения поперечных размеров кристалла [3,4] и наличие предельного размера кристалла 3–50 nm, меньше которого образование мартенсита в них не происходит [3,5]. В последнее время были обнаружены новые особенности деформационного поведения нанокристаллов сплавов с ЭПФ. Так, в [2] найдено, что при сжатии кристаллов сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  диаметром  $D > 1 \mu\text{m}$  в направлении кристаллографической оси [110] кривая деформации имеет двухстадийный характер, а при  $D < 1 \mu\text{m}$  она становится одностадийной. Установлено в [2], что переход от двухстадийного к одностадийному характеру кривых псевдоупругой деформации в результате уменьшения поперечного размера кристалла эквивалентен повышению температуры сжатия кристалла. Кроме того, найдено, что при  $D < 1 \mu\text{m}$  величина гистерезиса кривых ПД существенно возрастает с уменьшением размера кристалла, а при  $D > 1 \mu\text{m}$  гистерезис практически не зависит от  $D$ . Необходимо отметить также, что при поперечном размере нанокристаллов меньше 10 nm поверхностная энергия кристалла

начинает вносить вклад в снижение критической температуры мартенситного перехода [1].

В результате последних исследований было обнаружено еще одно важное обстоятельство. При анализе полученных результатов ряд авторов приходит к выводу, что мартенситная деформация на микро- и наноуровне протекает в условиях пространственно ограниченного (стесненного, constrain) фазового превращения. Источниками стеснения, кроме поперечных размеров кристалла [2,3], служат границы нанозерен [6–8], преципитаты [9–11], оксиды металлов [12] и другие препятствия для движения дислокаций фазового превращения. Они могут быть причиной наблюдаемых размерных эффектов [2,3,8,9]. Недавно при моделировании молекулярно-динамическим методом мартенситной деформации нанокристаллического сплава  $\text{TiNi}$  были зафиксированы петли дислокаций фазового превращения [6]. Оказалось, что мартенситная деформация каждого нанокристаллита (зерна) начинается с образования в его центре дислокации превращения, которая, расширяясь до границы кристаллита, исчезает в ней. Обратное превращение начинается (с некоторым гистерезисом) с образования дислокации (петли) превращения вблизи границы зерна. Петля, сужаясь, исчезает в центре зерна. Таким образом, в рассматриваемом случае элементарный объем мартенсита (аустенита) согласно теории размытых мартенситных переходов (РМП) [13] равен  $\omega(d) = (\pi d^3/4)a$ , где  $d$  — размер зерна,  $a$  — расстояние между соседними плоскостями расширения (сужения) петли. Например, при  $d = 20 \text{ nm}$  и  $a = 0.4 \text{ nm}$  этот объем состав-

ляет  $40 \text{ nm}^3$ . Анализ результатов [6] в рамках теории РМП [13,14], сделанный в [8], подтверждает зависимость  $\omega \sim d^2$ . Существование элементарного объема фазового превращения  $\omega$  является важной частью теории РМП [13,15].

Цель настоящей работы состоит в анализе в рамках теории РМП приведенных выше данных по влиянию размеров кристаллов на стадийность и гистерезис кривых ПД сплава NiFeGa в условиях деформации сжатия [2]. Интерес представляет также исследование зависимости параметров мартенситного перехода в нанокристалле сплава TiNi в виде частиц круглой формы от диаметра частицы  $D$  [3]. Предполагается, что анализ позволит установить функциональную связь обнаруженных недавно наноразмерных эффектов с размером кристаллов. Эта связь вряд ли может быть установлена без структурно чувствительной теории мартенситных переходов, какой является теория РМП. Она базируется как на термодинамических, так и кинетических соотношениях. Именно их соединение позволяет ей быть инструментом анализа реальных фазовых превращений первого рода на мезоскопическом уровне.

## 2. Теория РМП. Основные соотношения

Основные термодинамические и кинетические соотношения теории приведены в [13]. Они описывают равновесие между объемными долями мартенситной  $\varphi_M$  и аустенитной  $\varphi_A = 1 - \varphi_M$  фаз в кристалле в зависимости от температуры  $T$ , механического напряжения  $\sigma$  и структуры кристалла в широком ее понимании

$$\varphi_M = \frac{1}{1 + \exp(\Delta U/kT)}, \quad \varphi_A = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta U/kT)}, \quad (1a)$$

где  $\Delta U = \omega(D)\Delta u$  — изменение свободной энергии сплава при образовании в нем элементарного объема новой фазы  $\omega_D(D) = \pi a D^2/4$

$$\frac{1}{\omega(D)} = \frac{1}{\omega_0} + \frac{1}{\omega_D(D)}, \quad (1b)$$

зависящим в рассматриваемом случае от расстояния  $D$  между дислокационным источником (стоком) и поверхностью кристалла, где  $\omega_0$  — элементарный объем превращения в массивном кристалле

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \varepsilon_m \sigma \quad (1c)$$

— объемная плотность свободной энергии мартенситного перехода,  $q$  — теплота перехода,  $T_c$  и  $\varepsilon_m$  соответственно, характеристическая температура и деформация превращения,  $k$  — постоянная Больцмана. Величина мартенситной деформации сплава

$$\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M(T, \sigma, D) = \frac{\varepsilon_m}{1 + \exp(\Delta U/kT)} \quad (2a)$$

согласно соотношениям (1) зависит от напряжения и температуры, а также от поперечного размера кристалла. Обращая уравнение (2a), получаем зависимость псевдоупругого напряжения от мартенситной деформации

$$\sigma(\varepsilon, T, D) = \sigma_m \left[ \frac{T - T_c}{T_c} + \frac{kT}{q\omega(D)} \ln \left( \frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m} \right) \right]. \quad (2b)$$

Соотношения (1a) и (2) предполагают, что мартенсит и аустенит равномерно распределены в кристалле. Опыт показывает, что фазовый переход первого рода, каким является мартенситный переход в сплавах с ЭПФ, осуществляется с образованием множества межфазных границ, разделяющих мартенситные и аустенитные слои (plates), размер (ширина) которых изменяется в соответствии с соотношениями (1) [13]. Согласно теории РМП [13,14] неравномерное распределение мартенсита в кристалле может быть найдено в результате решения кинетических уравнений для плотности дислокаций превращения, соответственно, мартенситных  $\rho_1 = \rho_M$  и аустенитных  $\rho_2 = \rho_A$ . Уравнения для плотностей  $\rho_1$  и  $\rho_2$  в случае одномерного распределения дислокаций вдоль оси  $x$  кристалла имеют вид

$$\frac{\rho_1}{\partial t} = n_0 w u - \frac{u}{\lambda} \rho_1 - h_a \rho_1 \rho_2 u + \lambda_{d1} \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2}, \quad (3a)$$

$$\frac{\rho_2}{\partial t} = -n_0 w u + \frac{u}{\lambda} \rho_2 - h_a \rho_2 \rho_1 u + \lambda_{d2} \frac{\partial^2 \rho_2}{\partial x^2}, \quad (3b)$$

$$w(T) = (1 + \exp(\Delta U/kT))^{-1}. \quad (3c)$$

Здесь  $t$  — время,  $u$  — скорость дислокаций,  $n_0$  — объемная плотность источников (стоков) дислокаций,  $w(T)$  — интенсивность генерации дислокаций источниками или поглощения их стоками согласно уравнению (1a),  $h_a$  — расстояние аннигиляции мартенситных и аустенитных дислокаций,  $\lambda_d$  — расстояние диффузии дислокаций при неоднородном их распределении. Первый член в правой части уравнения (3a) учитывает увеличение плотности дислокаций в результате генерации дислокаций  $\rho_1$  из источников, второй — ее снижение из-за ухода дислокаций из кристалла через поверхность. В уравнении (3b), соответственно, первый член снижение плотности дислокаций из-за ухода их на стоки, второй — увеличение плотности дислокаций  $\rho_2$  в результате их прихода с поверхности. Как будет показано дальше, уравнения (3) описывают процесс самоорганизации дислокаций фазового превращения, в результате которого в кристалле образуется доменная структура с межфазными границами.

Относительные доли мартенсита и аустенита в кристалле связаны с плотностью мартенситных и аустенитных дислокаций соотношениями  $\varphi_M = a\lambda\rho_1$  и  $\varphi_A = a\lambda\rho_2$ ,  $\lambda = D/2$  — расстояние свободного пробега дислокаций до поверхности кристалла. Подставляя  $\rho_1 = \varphi_M/a\lambda$  и  $\rho_2 = \varphi_A/a\lambda$  в уравнения (3), получаем уравнения для нахождения распределения мартенсита и аустенита в

кристалле, соответственно, при прямом и обратном мартенситном переходах

$$\tau \frac{\partial \varphi_M}{\partial t} = k_0 w - \varphi_M - k_a \varphi_M \varphi_A + \lambda_D^2 \frac{\partial^2 \varphi_M}{\partial x^2},$$

$$\varphi_M \varphi_A = \varphi_M (1 - \varphi_M), \quad (4a)$$

$$\tau \frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = k_0 w + \varphi_A - k_a \varphi_A \varphi_M + \lambda_D^2 \frac{\partial^2 \varphi_A}{\partial x^2},$$

$$\varphi_A \varphi_M = \varphi_A (1 - \varphi_A), \quad (4b)$$

Здесь  $\tau = \lambda/u$  — время перемещения дислокаций до поверхности кристалла,  $k_0 = n_0 a \lambda^2$ ,  $k_a = h_a/a$  — коэффициент аннигиляции мартенситных и аустенитных дислокаций,  $\lambda_D = (\lambda \lambda_d)^{1/2}$ . Мартенситные дислокации, в отличие от решеточных, не способны, по-видимому, испытывать поперечное скольжение. В отсутствие поперечного скольжения коэффициент аннигиляции  $k_a$  и характерное расстояние диффузии мартенситных дислокаций  $\lambda_d$  будут, соответственно, равны 1 и  $D/2$ , а  $\lambda_D = (1/2)D \sim D$ . Уравнения (3a) и (4a) были впервые получены в [14], там же приведено полное решение уравнения (4a) в стационарном случае ( $\partial \varphi_M / \partial t = 0$ ).

Ниже приведено решение обоих уравнений (4) в частном случае равенства ширин мартенситных и аустенитных ламелей, позволяющее найти зависимость критической температуры мартенситного  $T_c^{(M)}$  [13,14] и аустенитного  $T_c^{(A)}$  переходов и их гистерезиса  $\Delta T_{AM} = T_c^{(A)} - T_c^{(M)}$  от структурного фактора (в рассматриваемом случае от поперечного размера кристалла  $D$ ).

Из уравнений (4) видно, что их структура при прямом и обратном мартенситных превращениях одинакова. Уравнения различаются только знаками у кинетических коэффициентов. Принимая во внимание это обстоятельство, для сокращения записей запишем уравнения (4) в стационарном случае в виде одного уравнения

$$2 \frac{d^2 \varphi}{dX^2} = -(\psi_0 + 2\psi_m \varphi + 3\varphi^2), \quad (5a)$$

$$\psi_0 = \pm 3(k_0/k_a)w, \quad \psi_m = (3/2)(\mp 1/k_a - 1),$$

$$X = x/\Lambda_0, \quad \Lambda_0 = (3/2k_a)^{3/2} \lambda_D. \quad (5b)$$

Верхние знаки плюс и минус в этих обозначениях относятся к прямому, а нижние — к обратному мартенситному переходу. Далее, используя тождество  $d^2 \varphi / dX^2 = d(d\varphi/dX)^2 / d\varphi$  и граничное условие  $d\varphi/dX = 0$  при  $\varphi = 1$ , получаем после однократного интегрирования уравнения (5a) кубическое уравнение для первой производной  $\varphi$  по координате  $X$

$$\left( \frac{d\varphi}{dX} \right)^2 = (1 - \varphi)[(1 + \psi_0 + \psi_m) + (1 + \psi_m)\varphi + \varphi^2]. \quad (6a)$$

Кроме корня  $\varphi_1 = 1$  оно имеет еще два корня

$$\varphi_{2,3} = \frac{1}{2} \left[ -(1 + \psi_m) \pm \sqrt{(1 + \psi_m)^2 - 4(1 + \psi_0 + \psi_m)} \right]. \quad (6b)$$

Согласно [13,14] условие равенства ширин мартенситных и аустенитных слоев имеет вид

$$1 + \psi_0 + \psi_m = 0. \quad (7a)$$

Оно определяет корни уравнения (6a) и величину параметра  $\psi_0$ ,

$$\varphi_2 = 0, \quad \varphi_3 = -(1 + \psi_m), \quad \psi_0 = -(1 + \psi_m), \quad (7b)$$

а также частную форму уравнения (6a),

$$\left( \frac{d\varphi}{dX} \right)^2 = \varphi(1 - \varphi)[(1 + \psi_m) + \varphi]. \quad (8)$$

Согласно обозначениям (5b) при прямом мартенситном переходе  $1 + \psi_m = 1 + 3/2(-1/k_a - 1) = -2$ , при обратном  $1 + \psi_m = 1 + 3/2(1/k_a - 1) = 1$ , при  $k_a = 1$  в том и другом случае. Восстанавливая обозначения  $\varphi_M$  и  $\varphi_A$  для объемных долей, получаем решение уравнения (8) в виде эллиптических интегралов первого рода [16]

$$F(\theta, k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\varphi_M}^1 \frac{d\varphi}{\sqrt{\varphi(1 - \varphi)(\varphi - 2)}} = \frac{x}{\Lambda},$$

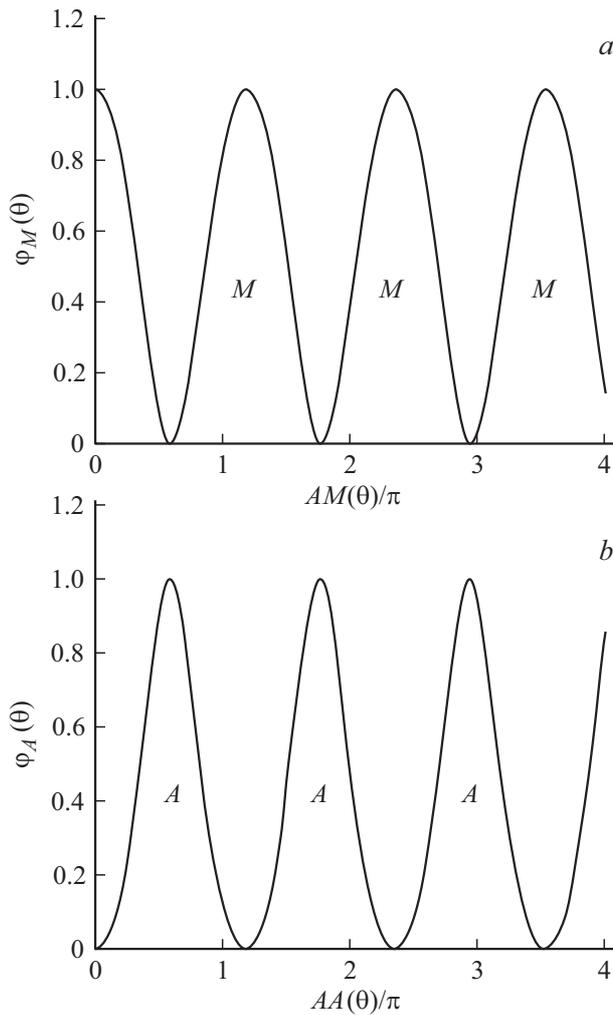
$$\varphi_M(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{1 - \frac{1}{2} \sin^2(\theta)}, \quad k^2 = \frac{1}{2}, \quad \Lambda = \left( \frac{3}{k_a} \right)^{1/2} \lambda_D, \quad (9a)$$

$$F(\theta, k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^{\varphi_A} \frac{d\varphi}{\sqrt{\varphi(1 - \varphi)(\varphi + 1)}} = \frac{x}{\Lambda},$$

$$\varphi_A(\theta) = \frac{\sin^2(\theta)}{2 - \sin^2(\theta)}, \quad k^2 = \frac{1}{2}. \quad (9b)$$

Чтобы найти распределение мартенсита и аустенита в кристалле введем обозначение  $AM(\theta) = F(\theta, 1/\sqrt{2}) \sim \theta \sim x/\Lambda$  и аналогичное — для распределения аустенита  $AA(\theta)$ . На рис. 1, *a* и *b* приведены эти распределения. На рис. 1, *a* буквой *M* обозначено распределение мартенсита, на рис. 1, *b* буквой *A* — аустенита. Видно, что ширина мартенситных и аустенитных ламелей одинакова. Если полагать, что источник мартенситных дислокаций находится в точке  $x = 0$ , то видно, что мартенсит начинается сразу с концентрации 100% (рис. 1, *a*). В то же время, если точка  $x = 0$  находится на поверхности кристалла, то образование аустенита начинается с нулевой концентрации (рис. 1, *b*) при концентрации мартенсита 100%. Таким образом, действительно имеет место задержка образования аустенита порядка  $\pi/2$  или  $\Delta x = (2/\pi)\Lambda$  по сравнению с образованием мартенсита [2,6].

Подставим, далее, в левую и правую части третьего уравнения (7b) определения параметров  $\psi_0$  и  $\psi_m$  согласно обозначениям (5b). В результате, находим интенсивность эмиссии дислокаций превращения при прямом мартенситном переходе  $w_M$  и, соответственно,



**Рис. 1.** Распределение мартенсита (*M*) и аустенита (*A*) в кристалле при прямом (*a*) и обратном (*b*) мартенситных переходах согласно уравнениям (9).

интенсивность поглощения дислокаций стоками при обратном переходе  $w_A$

$$w_M(T_c^{(M)}) = -\frac{k_a}{3k_0} \left( 1 + \frac{3}{2} \left( \frac{-1}{k_a} - 1 \right) \right) = \frac{2}{3k_0}, \quad (10a)$$

$$w_A(T_c^{(A)}) = -\frac{k_a}{3k_0} \left( 1 + \frac{3}{2} \left( \frac{1}{k_a} - 1 \right) \right) = \frac{1}{3k_0}, \quad (10b)$$

Крайние правые формулы в уравнениях (10) получены при  $k_a = 1$ . Интенсивности (10) обеспечивают равное количество мартенсита и аустенита в кристалле. Видно, что они не одинаковы,  $w_M = 2w_A$ ,  $T_c^{(M)}$  и  $T_c^{(A)}$  — новые характеристические температуры, соответственно, прямого и обратного мартенситных переходов. Они не равны друг другу и, как будет показано дальше, зависят от размера кристалла. В массивном кристалле равенству объемных долей мартенсита и аустенита соответствует интенсивность эмиссии и поглощения дислокаций  $w = 1/2$  и температура  $T_{c0}$  — одинаковые для мартенсита и аустенита.

Температуры  $T_c^{(M)}$  и  $T_c^{(A)}$  находятся из решения уравнений (10). Принимая во внимание соотношение (3с) для интенсивности  $w$  при  $\sigma = 0$ , получаем следующие зависимости указанных температур от параметра  $k_0(D) = n_0 a \lambda^2 = n_0 a D^2 / 4$  и элементарного объема  $\omega(D)$  (1b) и, следовательно, от поперечного размера кристалла  $D$ ,

$$T_c^{(M)} = \frac{T_{c0}}{1 - \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln \left[ \frac{3}{2} k_0(D) - 1 \right]} \approx \left[ 1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln \left( \frac{3}{2} k_0(D) - 1 \right) \right] T_{c0}, \quad (11a)$$

и аналогичное соотношение для температуры  $T_c^{(A)}$ ,

$$T_c^{(A)} \approx \left[ 1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln (3k_0(D) - 1) \right] T_{c0}, \quad (11b)$$

Приближенные соотношения (11) получены с учетом того, что комбинация параметров  $kT_{c0}/q\omega(D)$  в диапазоне температур вблизи 293 К и кристаллов с  $D > 20$  nm не превышает  $10^{-2}$ . Гистерезис кривых прямого и обратного мартенситного превращения  $\Delta T_{AM} = T_c^{(A)} - T_c^{(M)}$  согласно (11) равен

$$\Delta T_{AM} \approx \left[ \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln \left( \frac{3k_0(D) - 1}{3k_0(D)/2 - 1} \right) \right] T_{c0}. \quad (11c)$$

В [2] при анализе результатов по сжатию кристаллов (pillars) сплава  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  диаметром 0.2–10  $\mu m$  в направлении оси [011] найдено, что уменьшение поперечного размера кристалла эквивалентно увеличению температуры сжатия кристалла, в результате чего диаграммы деформации кристалла при  $D < 1 \mu m$  из двухстадийных становятся одностадийными. Согласно уравнению (11a) зависимость эквивалентного повышения температуры  $\Delta T_c = T_c^{(M)} - T_{c0}$  от  $D$  определяется выражением

$$\Delta T_{c0}^M \approx \left[ \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln \left( \frac{3}{2} k_0(D) - 1 \right) \right] T_{c0}. \quad (12)$$

Количественно неопределенной в соотношениях (11) и (12) остается зависимость  $k_0$  параметра от  $D$ . При гомогенном механизме образования решеточных дислокаций существует критический радиус дислокационной петли  $R_c$  [17], после преодоления которого петля способна расширяться под действием механического напряжения. При снятии напряжения петля исчезает в источнике, если натяжение петли достаточно для преодоления тех или иных препятствий в кристалле. Такая ситуация должна иметь место и в случае фазовых (в настоящей работе мартенситных, структурных) трансформаций решетки. В отличие от решеточных дислокаций, кроме механического напряжения, на дислокацию превращения действует, зависящая от температуры энтропийная компонента напряжения, способная в отсутствие механического напряжения расширять и сужать дислокационные

петли фазового перехода. По аналогии с решеточными дислокациями для критического радиуса дислокационной петли фазового перехода в случае механического напряжения можно написать соотношение

$$R_c = \frac{\mu a}{\tau_0}, \quad (13a)$$

с учетом того, что, как и решеточные, дислокации превращения перемещаются под действием касательных напряжений  $\tau$ , где  $\tau_0 \approx \mu/8$  — напряжение гомогенного сдвига кристалла,  $\mu$  — модуль сдвига. Таким образом, получаем оценку  $R_c \approx 8a \approx 3 \text{ nm}$ . Аналогично, для энтропийной (тепловой) компоненты напряжения имеем соотношение

$$R_c = \frac{\mu a}{\tau_T}, \quad (13b)$$

где  $\tau_T = q(T - T_c)/T_c$ . Энергия на единицу длины (натяжение) петли дислокации фазового превращения имеет соответственно вид  $G \approx 1/2\mu a^2$ . При  $T = T_c$  напряжение  $\tau_T$  обращается в нуль, и критический радиус формально стремится к бесконечности. Но поскольку модуль сдвига и натяжение дислокации  $G$  также стремятся к нулю при  $T = T_c$ , то критический радиус сохраняет физический смысл.

После этого пояснения становится очевидным, что поперечный размер кристалла  $D$  должен быть больше критического размера источника  $D_c = 2R_c$ , чтобы в кристалле произошло фазовое превращение. Поскольку объемная плотность источников или стоков в кристалле  $n_0$  равна  $1/\omega_c$ , где  $\omega_c = \pi a D_c^2/4$ , то

$$k_0(D) = \left( \frac{D}{\pi^{1/2} D_c} \right)^2. \quad (14)$$

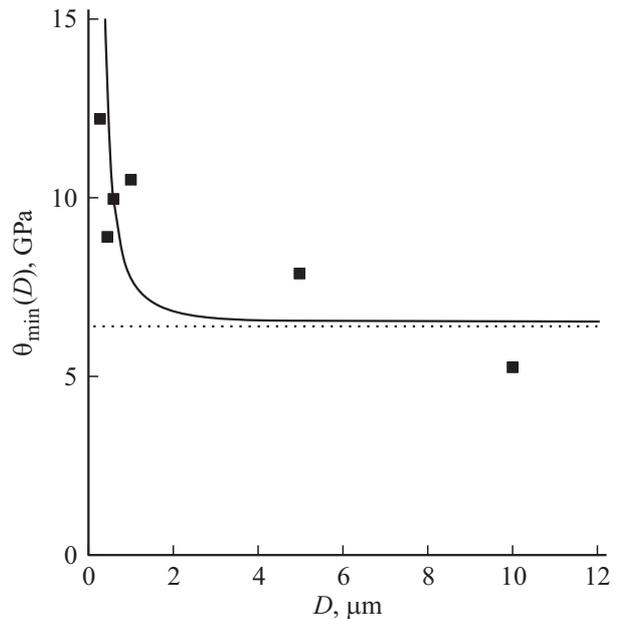
В следующем разделе приведенные выше теоретические соотношения будут сравнены с имеющими в литературе экспериментальными данными.

### 3. Сравнение с экспериментом

#### 3.1. Сплав NiFeGa

Кривые псевдоупругости объемных кристаллов сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией оси сжатия вдоль направления  $[001]$  имеют одностадийный характер. Они становятся двухстадийными, если сжатие кристалла осуществляется вдоль направления  $[110]$  [18]. Согласно [2], уменьшение поперечного размера кристалла NiFeGa указанного выше состава при сжатии его в направлении оси  $[110]$  сопровождается при  $D < 1 \mu\text{m}$  четырьмя размерными эффектами: ростом напряжения начала мартенситной деформации, переходом от двухстадийного к одностадийному характеру диаграмм сжатия, ростом величины гистерезиса и коэффициента деформационного (мартенситного) упрочнения кристалла [2].

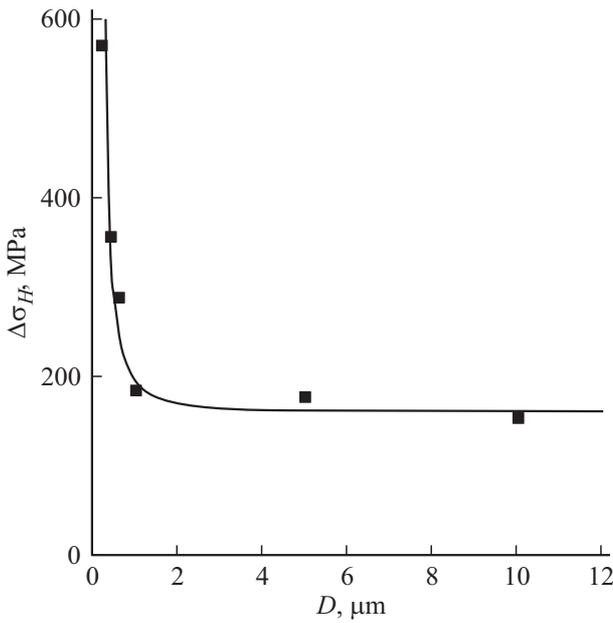
Приведенные в разделе 2 теоретические соотношения получены при гомогенном механизме зарождения мартенситных дислокаций (дислокаций фазового превращения). Для этого требуется высокий уровень напряжений



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента деформационного упрочнения  $\theta_{\min}$  микрокристаллов сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  при их сжатии вдоль оси  $[110]$  от размера их поперечного сечения  $D$ . Экспериментальные точки — [2]. Кривая — согласно уравнению (15b), пунктир — величина коэффициента  $\theta_{\min}$  при  $D > 1 \mu\text{m}$ .

и, следовательно, наноразмерный ( $D < 100 \text{ nm}$ ) диапазон поперечных размеров кристаллов. В [2] размерные эффекты наблюдаются при поперечных размерах кристаллов сплава NiFeGa на порядок больших. Дело в том, что, как отмечается в [2], субмикронные кристаллы сплава (в виде pillars), вырезаются из массивного кристалла фокусированным ионным пучком и поэтому содержат радиационные дефекты в виде дислокационных петель и вакансионных кластеров. Они служат источниками гетерогенного зарождения мартенситных дислокаций, что снижает уровень напряжений возникновения размерных эффектов в кристалле и повышает поперечные размеры кристалла, когда они наблюдаются. Приведенные в разделе 2 теоретические соотношения, тем не менее, как будет видно дальше, сохраняют свою силу.

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента деформационного упрочнения  $\theta$  кристаллов сплава NiFeGa при их сжатии вдоль оси  $[110]$  от размера их поперечного сечения при его варьировании в диапазоне  $0.235\text{--}10 \mu\text{m}$  [2]. Величина коэффициента определялась по наклону „полочки“ на второй стадии кривой сжатия кристалла. Видно, что при  $D > 1 \mu\text{m}$  коэффициент не сильно отличается от значения коэффициента  $6.4 \text{ GPa}$  [2] (пунктир на рис. 2) для массивного кристалла сплава. Видно также, что при  $D < 1 \mu\text{m}$  коэффициент  $\theta$  значительно возрастает и превышает значение этого коэффициента в массивном кристалле. Согласно уравнению (2b) коэффициент деформационного упрочнения



**Рис. 3.** Зависимость гистерезиса кривых псевдоупругой деформации при сжатии микрокристаллов сплава Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> вдоль оси [110] от размера их поперечного сечения  $D$ . Экспериментальные точки — [2]. Кривая — согласно уравнению (16b).

$\theta = d\sigma/d\varepsilon$  определяется соотношением

$$\theta(\varepsilon, D) = \theta_0 + \frac{\sigma_m k T}{q \omega_D(D) (\varepsilon/\varepsilon_m) (1 - \varepsilon/\varepsilon_m)}, \quad (15a)$$

$$\theta_{\min} = \theta_0 + \theta_m(D), \quad \theta_0 = \sigma_m \frac{4kT}{q\omega_0},$$

$$\theta_m(D) = \sigma_m \left( \frac{4kT}{q\omega_D(D)} \right) = \sigma_m \left( \frac{D_m}{D} \right)^2. \quad (15b)$$

Он имеет минимальное значение  $\theta_{\min}$  при  $\varepsilon/\varepsilon_m = 1/2$ ; в (15)  $\theta_0 = 6.4$  GPa и  $\theta_m \sim 1/D^2$  — коэффициенты деформационного упрочнения, соответственно, в массивном ( $D > 1 \mu\text{m}$ , пункт на рис. 2) и субмикронном кристаллах,  $D_m = (16kT/\pi qa)^{1/2}$ ,  $q = 36.5$  MJ/m<sup>3</sup>,  $\sigma_m = q/\varepsilon_m = 1.22$  GPa при  $\varepsilon_m = 0.03$ . На рис. 2 кривая демонстрирует зависимость  $\theta_{\min}(D)$  согласно (15b) при  $D_m = 1 \mu\text{m}$ . Согласно (15b) в объемном кристалле коэффициент деформационного упрочнения  $\theta_0 \sim 1/\omega_0$ . Величина элементарного объема фазового превращения в кристалле с  $D > 1 \mu\text{m}$ , возможно, определяется радиационными дефектами. Этот вопрос требует специального исследования.

На рис. 3 экспериментальные точки иллюстрируют зависимость гистерезиса кривых псевдоупругой деформации кристаллов сплава NiFeGa от их поперечного размера. Видно, что до  $D \approx 1 \mu\text{m}$  эта зависимость практически отсутствует, а при  $D < 1 \mu\text{m}$  гистерезис начинает резко увеличиваться. Используя связь гистерезиса напряжений  $\Delta\sigma_h$  с температурным гистерезисом  $\Delta T_h(D)$  (11с) согласно уравнению  $\Delta\sigma_h = (\Delta\sigma/\Delta T)\Delta T_h$  где  $\Delta\sigma/\Delta T = \sigma_m/T_{c0}$  —

коэффициент Клаузиуса–Клапейрона, получаем зависимость  $\Delta\sigma_h$  от  $D$

$$\Delta\sigma_h(D) = \sigma_m \left[ \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln \left( \frac{3k_0(D) - 1}{3k_0(D)/2 - 1} \right) \right]. \quad (16a)$$

В результате, для расчета  $\Delta\sigma_h(D)$  имеем следующую (с учетом величины гистерезиса  $\Delta\sigma_0 = \sigma_m(kT/q\omega_0) \ln 2 = 160$  МПа для объемного кристалла) зависимость полного гистерезиса  $\Delta\sigma_H$  от  $D$

$$\Delta\sigma_H(D) = \Delta\sigma_0 + \sigma_m \left( \frac{D_m}{D} \right)^2 \ln \left( \frac{3(D/\pi^{1/2}D_c)^2 - 1}{3(D/\pi^{1/2}D_c)^2/2 - 1} \right). \quad (16b)$$

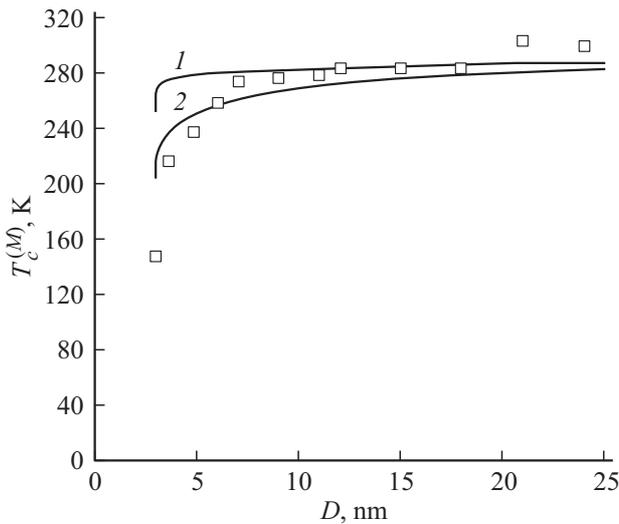
Кривая на рис. 3 построена согласно уравнению (16b) при  $\sigma_m = 1220$  МПа,  $D_m = 0.2 \mu\text{m}$ ,  $D_c = 6$  nm. Выражение под знаком логарифма при указанных на рис. 2 значениях  $D$  практически равно 2. Таким образом, получаем согласно (16b), что  $\Delta\sigma_h \sim 1/D^2$ .

### 3.2. Сплав TiNi

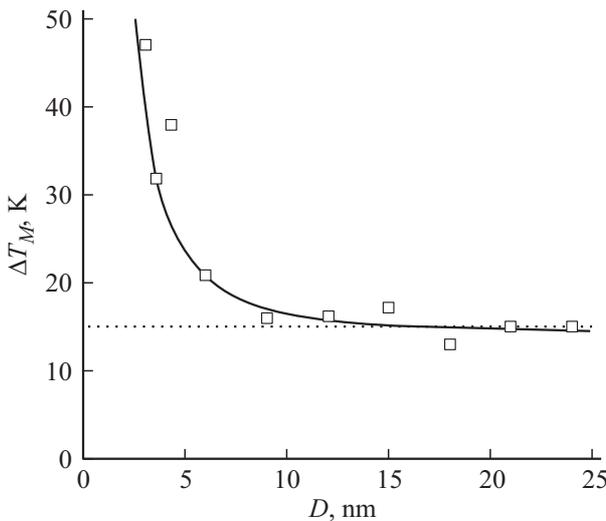
Кривые термоупругой деформации сплавов с ЭПФ согласно уравнению (2а) практически воспроизводят кривую мартенситного перехода сплава (1а). Интересной в этом отношении является работа [3]. Необычной ее стороной является 3D-моделирование молекулярно-динамическим методом мартенситного перехода в нанокристаллах сплава TiNi в виде частиц круглой формы диаметром  $D = 3\text{--}24$  nm. На рис. 4 приведена зависимость характеристической температуры перехода  $T_c = (M_s + M_f)/2$  в этом сплаве от диаметра частицы, где  $M_s$  и  $M_f$  — температуры начала и конца мартенситного перехода. Видно, что до  $D = 10$  nm критическая температура не зависит от диаметра наночастицы, а при  $D < 10$  nm начинает резко снижаться и при  $D \approx 3$  nm обращается в нуль. Это означает, что при меньших значениях  $D$  частица остается в аустенитном состоянии. На рис. 4 кривая 1 показывает согласно (11а) зависимость характеристической температуры мартенситного превращения от диаметра наночастицы

$$T_c^{(M)}(D) = \left[ 1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega_0} \left[ 1 + \left( \frac{D_0}{D} \right)^2 \right] \times \ln \left( \frac{3}{2} \left( \frac{D}{\pi^{1/2}D_c} \right)^2 - 1 \right) \right] T_{c0}, \quad (17)$$

где  $D_0 = (4\omega_0/\pi a)^{1/2}$ . Критический размер нанокристалла  $D_k$ , при котором блокируется мартенситное превращение, согласно (17), равен  $(2\pi/3)^{1/2}D_c$ . Наилучшее согласие с экспериментом получено при  $\omega_0 = 12$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 2$  nm,  $D_0 = 0.6$  nm и  $T_{c0} = 280$  K. Тем не менее, как видно из рис. 4, после  $D < 10$  nm экспериментальные точки лежат заметно ниже кривой 1. Это дает основание предполагать, что ниже 10 nm поверхностная энергия наночастицы вносит вклад в снижение критической



**Рис. 4.** Зависимость характеристической температуры прямого мартенситного перехода  $T_c^{(M)} = (M_s + M_f)/2$  в нанокристаллах сплава TiNi от размера их поперечного сечения  $D$  без учета (кривая 1) и с учетом (кривая 2) вклада поверхностного натяжения в эту зависимость, согласно, соответственно, уравнениям (17) и (19). Экспериментальные точки — [3].



**Рис. 5.** Зависимость интервала температур  $\Delta T_M = M_f - M_s$  перехода сплава из аустенитного в мартенситное состояние в нанокристаллах сплава TiNi от размера их поперечного сечения  $D$ . Экспериментальные точки — [3]. Кривая — согласно уравнению (20b).

температуры мартенситного перехода. Согласно [1] это снижение равно

$$\Delta T_s = \frac{2\gamma_s}{qD} T_{c0}. \tag{18}$$

где  $\gamma_s$  — поверхностная энергия. Подставляя  $\Delta T_s$  в уравнение (17), получаем зависимость температуры мартенситного перехода от  $D$  с учетом дополнительного вклада в ее уменьшение из-за энергии поверхностного

натяжения наночастицы

$$T_c^{(M)}(D) = \left[ 1 - \frac{2\gamma_s}{qD} + \frac{kT_{c0}}{q\omega_0} \left[ 1 + \left( \frac{D_0}{D} \right)^2 \right] \right] \times \ln \left( \frac{3}{2} \left( \frac{D}{\pi^{1/2} D_c} \right)^2 - 1 \right) T_{c0}, \tag{19}$$

Кривая 2 на рис. 4 показывает эту зависимость при  $2\gamma_s/q = 0.5 \text{ nm}$ ,  $\gamma_s \approx 9 \text{ mJ/m}^2$ .

Важным параметром мартенситного перехода является его размытие по температуре, то есть интервал температур  $\Delta T_M = M_f - M_s$  перехода сплава из аустенитного в мартенситное состояние. Согласно теории РМП этот интервал равен [13]

$$\Delta T_M = \left( \frac{4kT_c}{q\omega} \right) T_c. \tag{20a}$$

Рис. 5 демонстрирует зависимость  $\Delta T_M$  от диаметра  $D$  нанокристалла сплава TiNi согласно данным [3]. Видно, что до  $D \approx 10 \text{ nm}$  интервал не зависит от размера кристалла (пунктир на рис. 5), а при  $D < 10 \text{ nm}$  резко возрастает. Кривая на рис. 5 построена в соответствии с соотношением (20a) с учетом зависимости элементарного объема фазового превращения от  $D$

$$\Delta T_M = \left( \frac{4kT_{c0}}{q\omega_0} \right) \left[ 1 + \left( \frac{D_0}{D} \right)^2 \right] T_{c0}, \tag{20b}$$

где  $(4kT_{c0}/q\omega_0) = 5.4 \cdot 10^{-2}$ ,  $D_0 = 4 \text{ nm}$ .

#### 4. Заключение

Сделанный в настоящей работе в рамках теории РМП анализ механизма влияния размеров нанокристаллов на параметры кривых псевдоупругой и термоупругой деформации сплавов с эффектом памяти формы NiFeGa и TiNi позволяет сделать следующие выводы.

1. Существуют два источника размерных эффектов в этих сплавах. Первый источник, термодинамический, связан с существованием элементарного объема фазового превращения  $\omega$  вследствие пространственного стеснения превращения. Второй — кинетический, связан с существованием критического размера нанокристалла  $D_k$ . При поперечных размерах кристалла меньше критического мартенситное превращение в кристалле отсутствует.

2. Сформулированные в работе кинетические нелинейные уравнения для объемных долей мартенсита и аустенита позволяют установить кинетическую природу гистерезиса прямого и обратного мартенситных переходов. Решение уравнений показывает, что они описывают процесс самоорганизации дислокаций превращения, в результате чего в кристалле формируется доменная (слоистая) структура с межфазными границами.

3. При анализе в рамках теории МРП имеющихся в литературе экспериментальных данных, касающихся мартенситной деформации субмикрокристаллов сплава NiFeGa и нанокристаллов сплава TiNi, установлено следующее. При деформации сжатием кристаллов сплава NiFeGa коэффициент деформационного упрочнения и гистерезис кривых сжатия изменяются с уменьшением поперечного сечения кристалла, как  $1/D^2$ . В нанокристаллах сплава TiNi по такому же закону изменяется интервал температур перехода нанокристалла из аустенитного в мартенситное состояние.

## Список литературы

- [1] H. Zong, Z. Ni, X. Ding, N. Lookman, J. Sun. *Acta Mater.* **103**, 407 (2016).
- [2] N. Ozdemir, I. Karaman, N.F. Mara, Y.I. Chumlyakov, H.E. Karasa. *Acta Mater.* **60**, 5670 (2012).
- [3] Z. Chen, S. Qin, J. Shang, F. Shang, Y. Chen. *Intermetallics* **94**, 47 (2018).
- [4] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simha, H.P. Karnthaler. *J. Mech. Phys. Solid* **55**, 419 (2007).
- [5] T. Waitz, V. Kazikhanov, H.P. Karnthaler. *Acta Mater.* **52**, 137 (2004). 5670 (2012).
- [6] W.-S. Ko, S.B. Maisel, B. Grabovsski, J.B. Jeon. *Acta Mater.* **123**, 90 (2017).
- [7] A. Ahadi, Q. Sun. *Acta Mater.* **90**, 272 (2015).
- [8] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **60**, 1998 (2018).
- [9] H.M. Paranjape, P.P. Partha, B. Amin-Ahmady et.al. *Acta Mater.* **144**, 748 (2018).
- [10] X. Wang, S. Kustov, K. Li, D. Schryvers et al. *Acta Mater.* **82**, 224 (2015).
- [11] Yu. Wu, J. Wang, Ch. Jiang, Hu. Xu. *Intermetallics* **97**, 42 (2018).
- [12] Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, С.Ф. Пульнев. *ЖТФ* **89**, 1, 132 (2019).
- [13] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [14] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **42**, 1469 (2000).
- [15] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **36**, 1489 (1994).
- [16] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. *Специальные функции*. Наука, М. 1977. 342 с.
- [17] Дж. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, М. 1972. 473 с.
- [18] Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков, Н. Maier. *Изв. вузов. Физика*. **12**, 116 (2011).

Редактор Ю.Э. Китаев