

05

## **Взрывной характер термоупругой деформации памяти формы в ферромагнитном сплаве Ni—Fe—Ga—Co**

© В.И. Николаев, П.Н. Якушев, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев

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

E-mail: nikolaev,v@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2010 г.

Исследована деформация памяти формы в монокристаллах сплава  $Ni_{49}Fe_{27}Ga_{18}Co_6$  при одноосном их сжатии. Обнаружено, что существует сильная анизотропия свойств мартенситных образцов, деформированных вдоль направлений [110] и [100]. Несмотря на практически равные в обоих случаях остаточные деформации и работу деформирования, последующее поведение образцов при восстановлении их формы при нагреве с постоянной скоростью принципиально различается. В первом случае деформация памяти формы имеет взрывной характер и происходит при температуре существенно выше температуры мартенситного превращения в недеформированном (исходном) кристалле, во втором — восстановление формы происходит плавно при температуре чуть выше температуры превращения недеформированного образца. При взрывном характере деформации памяти формы стоящий на твердом основании кристалл в результате реакции опоры приобретает скорость более 20 м/с. Произведен количественный анализ полученных результатов на основе теории размытых фазовых переходов.

Магнитный эффект памяти формы (ЭПФ), т. е. восстановление формы деформированного кристалла в магнитном поле, обнаруженный в кристаллах гейслеровского типа  $Ni_2MnGa$ , достаточно активно изучался последние годы [1–7]. В результате этого появились новые более технологичные сплавы, менее хрупкие и с более низкими критическими значениями магнитного поля, что делает материалы с магнитным ЭПФ перспективными для создания микроприводов и наносенсоров, чувствительных к действию магнитного поля. Повышенный интерес к сплавам такого рода обусловлен протекающими в них структурными переходами мартенситного типа как под действием механических напряжений, так и магнитного поля. Связанные с переходами обратимые деформации

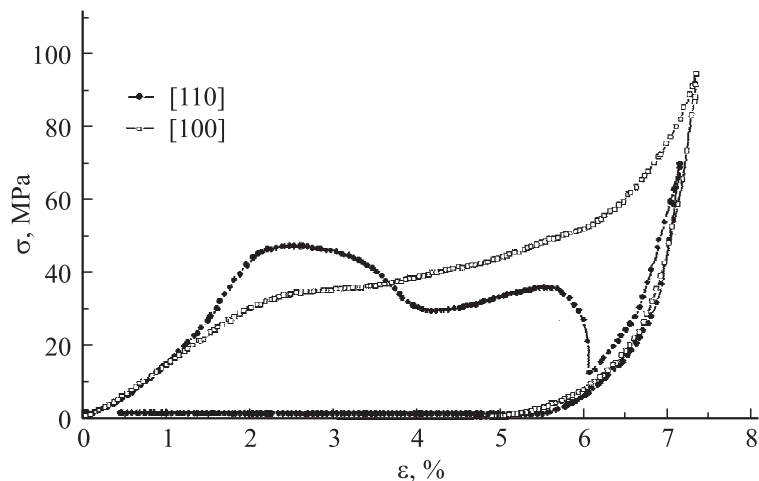
5–15% более чем на порядок превышают пьезо- и магнитострикционные деформации в традиционных кристаллах.

В настоящей работе исследованы кривые деформирования сжатием и температурно-скоростные диаграммы восстановления деформации памяти формы в монокристаллах четверного сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$  с ориентацией осей сжатия вдоль направлений [001] и [110]. Обнаружен и исследован эффект взрывного восстановления формы предварительно деформированных кристаллов при их нагреве с постоянной скоростью.

Образцы монокристалла  $\text{Ni-Fe-Ga-Co}$  с размерами  $4 \times 4 \times 9$  mm подвергались сжатию на испытательной машине Instron 1342 при температуре 288 K со скоростью  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  с целью задания им максимальной деформации памяти формы (ПФ). После деформирования они помещались в установку, близкую по конструкции лазерному интерференционному дилатометру, где образцы подвергались нагреву со скоростью 1–2 K/min, в процессе которого измерялась скорость удлинения кристалла вследствие деформации ПФ. Скорость деформации определялась по изменению частоты интерференционного сигнала при отражении лазерного луча от подвижного зеркала, присоединенного к верхней части груза [8], что позволяло системе регистрации измерять скорости перемещения образца в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  m/s и наблюдать развитие процесса восстановления деформации ПФ на самых ранних стадиях фазового превращения.

Для обеспечения задачи измерения более высоких скоростей удлинения, которые имели место при взрывном характере термоупругой памяти формы, на образец (массой  $m = 1.2$  g) помещался груз массой  $M = 400$  g. Чтобы иметь возможность определения скоростей порядка 1 m/s, установка была оснащена видеокамерой, регистрирующей подскок груза над опорой  $h_{\text{max}}$ , по величине которого оценивались начальная скорость  $V_0$  отскока образца от опоры и энергия  $W$ , приобретаемая системой образец–груз.

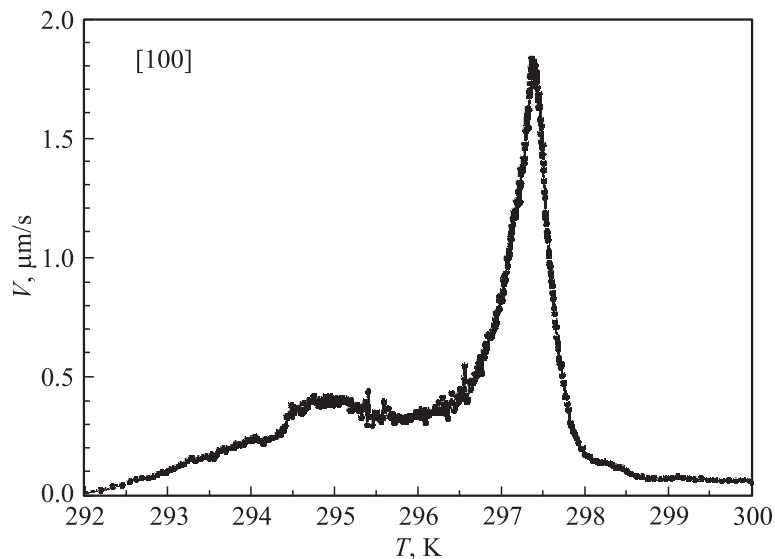
На рис. 1 приведены диаграммы напряжение  $\sigma$  — деформация  $\epsilon$  при сжатии кристаллов сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$  при двух кристаллографических ориентациях оси образца [001] и [110] и температуре 288 K. В обоих случаях остаточная деформация (деформация памяти формы) после разгрузки кристалла составляла 5%. Обнаружено, что нагрев образца, деформированного вдоль [001], сопровождается его удлинением с максимумом скорости удлинения  $1.8 \mu\text{m/s}$  при температуре 297 K (рис. 2). Необходимо отметить, что состояние разгруженного образца с такой



**Рис. 1.** Диаграммы сжатия кристаллов сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$  с ориентацией оси нагружения [001] и [110].

ориентацией оси нагружения является неустойчивым при температуре деформации и сопровождается в течение 20 min самопроизвольным восстановлением его формы на 2%, а при более длительной выдержке возможно и полное восстановление формы. Указанное обстоятельство свидетельствует о низком сопротивлении мартенсита перемещению в нем двойникоующих дислокаций и межмартенситных границ.

Совсем другая ситуация имеет место при сжатии кристалла вдоль направления [110] (рис. 1). В этом случае на стадии „течения“ наблюдаются два плавных сброса напряжения, последовательно до уровней примерно 30 и 10 МПа, после чего кристалл далее испытывает практически только упругую деформацию. Его остаточная деформация при разгрузке, как и в предыдущем случае, равна 5%. Нагрев такого кристалла сопровождается взрывным характером возврата деформации памяти формы при температуре 361 К (рис. 3). Образец с грузом 400 г подскакивает на высоту 66 мм. Расчет показывает, что при этом совершается работа  $W = 0.26 \text{ J}$ , а начальная скорость подскока составляет 1.2 м/с для образца с грузом или 22 м/с для ненагруженного образца. В отличие от предыдущего опыта, деформированное состояние кристалла имеет стабильный характер как при выдержке при 288 К в течение достаточно длительного времени, так и при нагреве вплоть

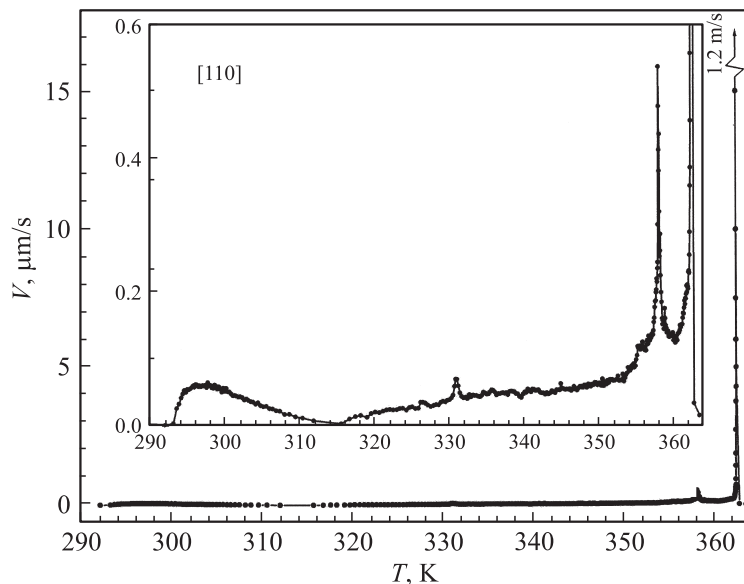


**Рис. 2.** Зависимость от температуры скорости удлинения кристалла сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$  после деформации сжатия его в направлении  $[001]$ .

до температуры 361 К. Это обстоятельство указывает на значительный гистерезис перехода, т.е. на сильное сопротивление сплава движению межфазных границ.

Различное поведение кристаллов  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$  на начальной стадии их деформации в направлениях  $[100]$  и  $[110]$  можно объяснить низкими значениями действующих в плоскостях двойникового касательных напряжений в случае ориентации оси сжатия  $[110]$ . С малой величиной фактора Шмидта связано, по-видимому, и высокое значение напряжения сжатия кристалла на начальном этапе его раздвойникова-ния (рис. 1, кривая —  $[110]$ ). Следующие за подъемом два плавных сброса напряжения вызваны, как можно предполагать, массивной (сбро-совой) переориентацией решетки вблизи концентраторов напряжений с образованием орторомбического мартенсита.

Небольшой максимум скорости при температуре 297 К (рис. 3, врезка) указывает на наличие в деформированном в направлении  $[110]$  кристалле некоторого остаточного количества тетрагонального мар-тенсита. Полная работа  $A$ , затрачиваемая на раздвойникование и



**Рис. 3.** Зависимость от температуры начальных участков кривых скоростей удлинения  $V(T)$  кристалла сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$  после деформации сжатия его в направлении  $[110]$  в двух масштабах скоростей соответственно  $V < 15 \mu\text{m/s}$  и  $V < 0.6 \mu\text{m/s}$  (врезка).

межмартенситную деформацию образца, практически мало зависит от направления сжатия кристалла и составляет  $\approx 0.26 \text{ J}$  при объеме образца  $\Omega = 144 \text{ mm}^3$ . При взрывном характере деформации ПФ, как видно из приведенной выше оценки, работа  $A$  практически в точности равна энергии  $W$ , затрачиваемой кристаллом на подъем груза массой  $M + m$  на высоту  $66 \text{ mm}$ .

В отсутствие отрыва образца с грузом от опоры, как это имеет место при ориентации оси нагружения  $[100]$  (рис. 2), и до момента отрыва образца от опоры (рис. 3) скорость удлинения кристалла при ЭПФ  $V = \dot{\epsilon}_M l_0$  не зависит от веса груза из-за его незначительной величины и определяется скоростью мартенситной деформации  $d\epsilon_M/dt = \dot{\epsilon}_M = -\epsilon_m \dot{\phi}_M$ , т.е. скоростью перехода мартенсита в аустенит, где  $l_0$  — исходная длина образца,  $\epsilon_m$  — деформация превращения,  $\dot{\phi}_M = (d\phi_M/dT)\dot{T}$ ,  $\phi_M = 1 - \phi_A$  и  $\phi_A$  — соответственно объемные

доли мартенсита и аустенита,  $\dot{T}$  — скорость изменения температуры. Согласно теории размытых мартенситных переходов [9] объемная доля мартенсита в отсутствие внешних воздействий изменяется с температурой в соответствии с выражением

$$\varphi_M(T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\omega q}{kT_c} \left(\frac{T - T_c \pm \Delta T_f}{T_c}\right)\right)}, \quad (1)$$

где  $q$  — теплота превращения,  $T_c$  — характеристическая температура превращения,  $\omega$  — объем зародыша новой фазы,  $2\Delta T_f$  — гистерезис превращения по температуре,  $k$  — постоянная Больцмана. Из (1) следует, что

$$\frac{d\varphi_M}{dT} = -\frac{\bar{\omega}}{T_c} \varphi_M(1 - \varphi_M), \quad (2)$$

где  $\bar{\omega} = \omega q / kT_c$ .

Таким образом, для скорости удлинения образца до момента отрыва его от опоры получаем соотношение

$$V(T) = 4V_{\max}\varphi_M(T)(1 - \varphi_M(T)), \quad (3)$$

где  $V_{\max} = (\dot{T}/4T_c)\bar{\omega}\varepsilon_m l_0$  — максимальная скорость удлинения при  $\varphi_M = 1/2$ ,  $T = T_m = T_c + \Delta T_f$ . Из приведенных на рис. 2 данных следует, что при температуре  $T_m = 297$  К ( $T_c = 295$  К,  $\Delta T_f = 2$  К) скорость удлинения достигает максимума  $1.8 \mu\text{m/s}$ . При  $\dot{T} = 1$  К/мин,  $l_0 = 9$  мм,  $\varepsilon_m = 0.03$  (с учетом 2%-го возврата деформации ПФ до начала нагрева) получаем оценку параметра  $\bar{\omega} = 120$ . Ей соответствует ширина (размытие [9]) перехода по температуре  $\Delta T_M = 4T_c/\bar{\omega} \approx 10$  К. Она по порядку величины согласуется с приведенными на рис. 2 данными, согласно которым величина размытия основного пика составляет  $\approx 4$  К. В целом же превращение протекает в интервале от 292 до 299 К и содержит два пика  $V(T)$ , первый из которых связан с раздвойникованием мартенсита, а второй — с переходом его в аустенит.

Если предполагать, что при взрывном характере проявления ЭПФ (рис. 3) скорость удлинения образца  $V_0 = 1.2$  м/с равна  $V_{\max}$ , то при температуре  $T_m = 361$  К,  $\dot{T} = 2$  К/мин, получаем оценку параметра  $\bar{\omega} \approx 2.4 \cdot 10^7$  на пять порядков более высокую, чем в предыдущем опыте. Ширина (размытие) перехода  $\Delta T_M$  составляет при этом  $6 \cdot 10^{-4}$  К. На рис. 3 приведены только начальные участки кривых скоростей удлинения кристалла, не превышающие  $15 \mu\text{m/s}$ , а поскольку оценка

показывает, что максимальная скорость удлинения составляет 1.2 m/s, то реальное размытие перехода количественно оценить трудно, но ясно, что оно очень мало.

Чем может быть обусловлено столь существенное различие в кинетике перехода мартенсита в аустенит в двух рассматриваемых случаях? Взрывной сценарий реализуется при наличии значительного перегрева кристалла  $\Delta T_f = 64$  К. Это означает, как уже было отмечено выше, что межфазные границы испытывают сильное сопротивление, связанное в рассматриваемом случае, по-видимому, с блокирующим влиянием решеточных дислокаций, возникших при массивном, сбросовом характере образования орторомбического мартенсита при деформации кристалла в направлении [110]. Разблокирование этого мартенсита и переход его в аустенит требуют существенного нагрева кристалла и наступают при температуре 361 К.

Работа на единицу объема кристалла  $Q = A/\Omega = 1.8$  MJ/m<sup>3</sup>, затрачиваемая на создание ЭПФ, практически одинакова в кристаллах с разной ориентацией оси нагружения. Эта работа имеет чисто энтропийную природу, поэтому запасенная в результате этой работы свободная энергия кристалла при его нагреве может или полностью рассеяться в виде тепла (теплоты) перехода  $q = Q$  или совершить работу по подъему груза массой  $M = 400$  г на заданную высоту. В первом опыте (рис. 2) на подъем груза на высоту  $h = 180$   $\mu$ m понадобилась энергия  $W = Mgh = 7 \cdot 10^{-4}$  J, или на единицу объема кристалла  $w = W/\Omega \approx 5 \cdot 10^{-3}$  MJ/m<sup>3</sup>, что составляет 2.8% от энергии  $Q$ . Во втором случае (рис. 3) энергия  $Q$  целиком уходит на работу по подъему груза.

Малая величина размытия по температуре перехода мартенсит-аустенит  $\Delta T_M = 4T_c/\bar{\omega} \approx \omega^{-1}$  обуславливает высокую скорость удлинения кристалла  $V_{\max} \sim \bar{\omega} \sim \omega$ . При  $q = 1.8$  MJ/m<sup>3</sup> размеры зародышей новой фазы  $\omega$  при переходе тетрагонального и орторомбического мартенситов в аустенит составляют соответственно 274 nm<sup>3</sup> и  $6.7 \cdot 10^7$  nm<sup>3</sup>. Для диаметров  $d$  зародышей в форме диска высотой порядка параметра решетки 0.3 nm получаем соответственно оценки  $d = 34$  nm и 9.5  $\mu$ m. Последняя оценка указывает на сугубо неравновесный, гетерогенный характер образования зародышей.

Скорости отрыва кристалла с грузом от опоры  $V_0$  соответствует кинетическая энергия  $W = (m + M)V_0^2/2$  и максимальная высота подскока кристалла с грузом  $h_{\max} = V_0^2/2g$ . В отсутствие дополнительного

груза массой  $M$  скорость отрыва кристалла от опоры  $V'_0 = (2W/m)^{1/2}$  и высота его подскока  $h'_{\max} = (V'_0)^2/2g$  были бы значительно больше,  $V'_0 \approx 22$  m/s,  $h'_{\max} \approx 23$  m. Далее, поскольку  $W = q\Omega$ , а  $m = \rho\Omega$ , то скорость „выстрела“  $V'_0 = (2q/\rho)^{1/2}$  целиком определяется величиной энтропийного „заряда“ сплава  $q$  (на единицу его объема), и она тем больше, чем больше  $q$  и меньше плотность кристалла  $\rho$ . Если теплоту  $q$  выражать в единицах J/g, то  $V'_0 = (2q)^{1/2}$ .

Таким образом, взрывной характер развития термоупругой деформации памяти формы возникает при значительном смещении перехода мартенсит–аустенит в сторону более высоких температур и исключительно малой величине его размытия.

Авторы признательны В.В. Шпейзмону за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O'Handley R.C., Kokorin V.V. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 13. P. 1966–1968.
- [2] Morito H., Oikawa K., Fujita A., Fukamichi A., Kainuma R., Ishida K., Takagi T. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 290–291. Part. 2. P. 850–853.
- [3] Morito H., Fujita A., Oikawa K., Ishida K., Fukamichi A., Kainuma R. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. N 6. P. 2505–2507.
- [4] Masdeu F., Pons J., Cesari E., Kustov S., Chumlaykov Y.I. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 15. P. 2503–2505.
- [5] Sozinov A., Lichachev A.A., Lanska N., Soderberg O., Ullakko K., Lindroos V.K. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 378. N 1–2. P. 399–402.
- [6] Karaca H.E., Karara I., Basaran B., Chumlyakov Y.I., Maier H.J. // Acta Mater. 2006. V. 54. N 1. P. 233–245.
- [7] Малыгин Г.А. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 8. С. 1599–1603.
- [8] Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Смолянский А.С., Шведов А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. Т. 73. 2009. № 10. 1514–1520.
- [9] Малыгин Г.А. // УФН. 2001. Т. 171. N 2. С. 179–212.