01;05

Бароупругие эффекты и мартенситные превращения в двухслойных микро- и нанокомпозитах под действием высокого давления

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: malygin.ga@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 28 декабря 2000 г.)

С помощью теории размытых бездиффузионных мартенситных переходов теоретически анализируются мартенситное превращение и релаксация бароупругих напряжений в тонком слое сплава с эффектом памяти формы в двухслойном микрокомпозите. Бароупругие напряжения возникают в слое вследствие разницы модулей объемного сжатия материалов слоя и подложки при приложении к композиту всестороннего давления. Найдено, что вследствие мартенситного превращения бароупругие деформации микрокомпозита приобретают нелинейные и гистерезисные свойства, что может быть использовано для создания микродатчиков давления и микроприводных устройств (актуаторов) специального назначения.

Введение

В [1] с помощью теории размытых мартенситных переходов сделан расчет мартенситного превращения в стесненных условиях в сплаве с эффектом памяти формы (ЭПФ) [2]. Стесненные условия возникают, например, в двухслойном микрокомпозите в виде узкой пластинки, состоящей из тонкого (толщиной $50-10^3$ nm) сплава с ЭПФ на подложке толщиной порядка $100\,\mu$m из материала, не претерпевающего структурного превращения при заданных условиях [3]. В процессе изменения температуры в композите возникают термоупругие напряжения из-за разницы коэффициентов теплового расширения материалов слоев. Теория размытых мартенситных переходов [4,5] позволяет рассчитать самосогласованным образом релаксацию этих напряжений вследствие протекающего в тонком слое под действием изменяющейся температуры (и напряжения) мартенситного превращения и определить тем самым деформацию пластинки [1].

Интерес к тонкопленочным двух- и многослойным микрокомпозитам вызван в настоящее время тем, что они могут использоваться в качестве микросенсорных и микроприводных устройств (актуаторов) в микроэлектромеханических системах (MEMS [6]). Сплавы с ЭПФ служат в таких устройствах в качестве активных элементов, чувствительных к воздействию на них изменения температуры [6–9], механического напряжения [5,8], давления [10,11], магнитных и электрических полей [12,13]. Разнообразие внешних и внутренних факторов, оказывающих влияние на свойства указанных материалов, способствует созданию на их основе "умных" (smart) многофункциональных микроустройств с необычными характеристиками, обусловленными протекающими в их активных элементах обратимыми мартенситными превращениями.

Расчет характеристик таких устройств должен основываться на теории бездиффузионных мартенситных превращений. Наиболее эффективной и подходящей для этой цели является теория размытых мартенситных переходов [4,5]. В настоящей работе она будет использована для расчета деформационного поведения двухслойного микрокомпозита под действием высокого давления. Как будет показано, такие композиты с тонким слоем сплава с ЭПФ обладают нелинейными характеристиками. Это обстоятельство может быть использовано для создания микродатчиков давления, микроприводных и исполнительных устройств специального назначения.

В первом разделе работы кратко изложены основные соотношения теории размытых мартенситных переходов, необходимые для расчета мартенситной релаксации бароупругих напряжений в слое сплава с ЭПФ вследствие разницы модулей объемного сжатия сплава и материала подложки. Раздел 2 содержит результаты соответствующих расчетов, в разделе 3 обсуждаются связанные с релаксацией напряжений размерные эффекты.

1. Основные соотношения

Рассмотрим микрокомпозит в виде узкой пластинки длиной l, шириной $w \ll l$, состоящей из тонкого слоя сплава с ЭПФ толщиной h и слоя подложки толщиной $H \gg h$ из материала, не претерпевающего превращений в заданном интервале температур. При помещении пластинки в сосуд высокого давления в тонком слое вследствие разницы модулей объемного сжатия K материалов слоев возникают бароупругие напряжения $\sigma_P = (1/3)Y_1\Delta\varepsilon$, где $\Delta\varepsilon = (\mathrm{K}_1^{-1} - \mathrm{K}_2^{-1})P$ — разница деформаций объемного сжатия тонкого слоя и подложки под действием давления P; $Y_1 = E_1/(1-\nu_1)$; E_1, K_1 и ν_1 — модули Юнга и объемного сжатия и коэффициент Пуассона сплава с ЭПФ; K_2 — модуль объемного сжатия материала подложки. Предполагается, что оба материала изотропны. Таким образом, для величины бароупругих напряжений имеем выражение

$$\sigma_P = \delta_{\mathrm{K}} P, \quad \delta_{\mathrm{K}} = \frac{1}{3}\left(\frac{\mathrm{K}_2 - \mathrm{K}_1}{\mathrm{K}_2}\right)\frac{Y_1}{\mathrm{K}_1}. \qquad (1)$$

Как и в случае термоупругого напряжения [12,13], бароупругое напряжение вызывает изгиб пластинки с радиусом кривизны R и отклонение ее концов от первоначальной плоскости на величину z,

$$R = \frac{H^2}{6h}\left(\frac{Y_2}{\sigma_P}\right), \quad z = \frac{l^2}{8R} = \frac{3h}{4}\left(\frac{l}{H}\right)^2\left(\frac{\sigma_P}{Y_2}\right), \tag{2}$$

где $Y_2 = E_2/(1-\nu_2)$, E_2 и ν_2 — соответствующие параметры материала подложки.

Из (2) видно, что перемещение концов пластинки прямо пропорционально величине бароупругих напряжений и, следовательно, величине давления P.

Увеличение давления и рост напряжений могут инициировать в тонком слое сплава мартенситное превращение, что приведет к релаксации бароупругих напряжений. Их снижение в свою очередь влияет на количество имеющегося в кристалле мартенсита. Для самосогласованного определения величины релаксации бароупругих напряжений и их зависимости от давления и температуры воспользуемся теорией размытых мартенситных переходов [1,4,5].

Согласно этой теории, относительная объемная доля мартенсита φ_M в материале при данных температуре T, напряжении σ и давлении P определяется выражением

$$\varphi_M(T, \sigma, P\}) = \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{kT}\right)\right]^{-1}, \tag{3a}$$

где $\Delta U = \omega \Delta u$; ω — элементарный объем превращения, зависящий от объемной плотности препятствий в кристалле для движений межфазных границ;

$$\Delta u = q\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \xi(m\sigma \pm \tau_f) - \delta_0 P \tag{3b}$$

— изменение внутренней энергии единицы объема материала с ЭПФ при ее переходе из аустенитного в мартенситное состояние; q и T_{c0} — соответственно теплота и критическая (характеристическая) температура перехода при $\sigma = \tau_f = P = 0$; ξ — спонтанная сдвиговая деформация решетки при ее перестройке в мартенситную структуру; m — величина кристаллографического ориентационного фактора варианта мартенсита, наиболее благоприятного для релаксации бароупругих напряжений; τ_f — напряжение "сухого трения" при движении межфазных границ, определяющее силовой гистерезис превращения; δ_0 — дилатация решетки при ее структурной перестройке.

Как следует из соотношений (3), количество мартенсита в кристалле зависит от величины и знака энергии Δu и, следовательно, от температуры кристалла и приложенных к нему напряжения и давления. При $\Delta u > 0$ в кристалле преобладает аустенит, а при $\Delta u < 0$ — мартенсит. Для интервала (размытия) превращения $\Delta P_{M0} = |d\varphi/dP|^{-1}_{P=P_{c0}}$, его гистерезиса ΔP_{f0} и величины критического давления P_{c0} получаем,

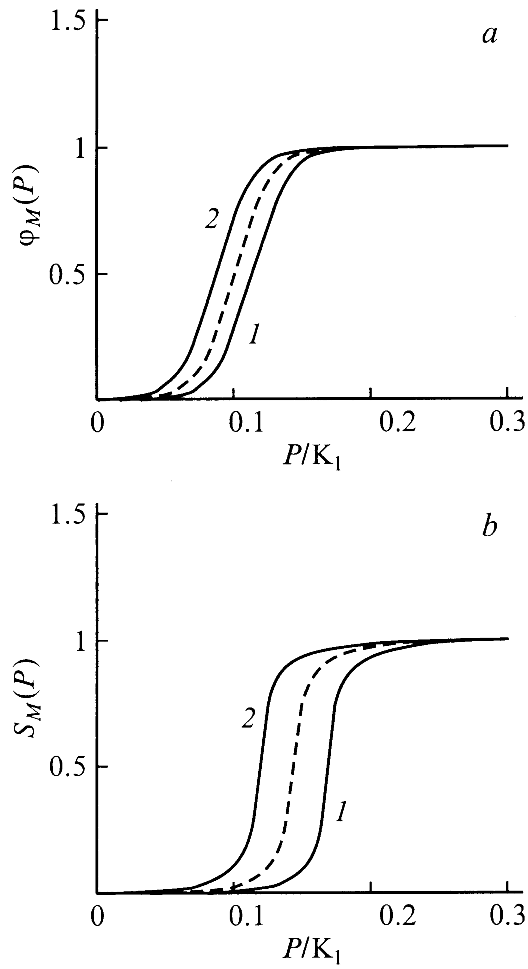

Рис. 1. Зависимости от давления относительной объемной доли мартенсита при прямом (*1*) и обратном (*2*) мартенситных переходах в свободных (*a*) и стесненных (*b*) условиях. Штриховые кривые — в отсутствие гистерезиса превращения.

согласно (3), (при $\sigma = 0$) соотношения

$$\Delta P_{M0} = \left(\frac{q}{\delta_0}\right)\frac{4}{B}, \quad \Delta P_{f0} = \pm\frac{\xi}{\delta_0}\tau_f,$$

$$P_{c0} = \left(\frac{q}{\delta_0}\right)\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}}. \tag{4}$$

Здесь $B = q\omega/kT_{c0}$ — структурно-чувствительный параметр, определяющий размытие перехода. На рис. 1, *a* показаны, согласно (3), кривые прямого и обратного мартенситных превращений под действием безразмерного давления P/K_1 в нестесненных условиях (в отсутствие напряжений σ) при следующих значениях безразмерных параметров: $B = 50$, $T/T_{c0} = 1.15$, $c = (\delta_0/q)\mathrm{K}_1 = 1.5$, $P_{c0}/\mathrm{K}_1 = 0.1$, $\Delta P_{f0}/\mathrm{K}_1 = \tau_f/c\tau_M = 0.013$, $\tau_f/\tau_M = 0.02$, $\tau_M = q/\xi$.

2. Мартенситная релаксация бароупругих напряжений

Поскольку образование мартенсита сопровождается обратимыми сдвиговыми деформациями $\varepsilon_M = \varepsilon_m \varphi_M$, где $\varepsilon_m = m\xi$, то их появление вызовет релаксацию бароупругих напряжений в тонком слое на величину $\sigma_M(T, \sigma, P) = Y_1 \varepsilon_m \varepsilon_M(T, \sigma, P)$. Следовательно, текущее напряжение в слое, принимая во внимание (1), равно

$$\sigma = \sigma_P(P) - \sigma_M(T, \sigma, P). \tag{5}$$

Как видно, напряжение σ входит в левую и правую части уравнения (5). Это означает, что уравнение (5) должно решаться самосогласованно при каждом значении давления P. Удобнее решать самосогласованно уравнение для срелаксировавшей части напряжения. Оно имеет вид

$$\sigma_M(P) = Y_1 \varepsilon_m \left(1 + \exp\left(B\left(\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \frac{\delta_0}{q} P - \frac{\varepsilon_m}{q}\left(\delta_K P - \sigma_M(P) \pm \frac{\tau_f}{\tau_M}\right)\right)\right)\right)^{-1}. \tag{6a}$$

Вводя безразмерные напряжение $S_M = |\sigma_M|/Y_1|\varepsilon_m|$, давление $p = P/K_1$ и температуру $t = T/T_{c0}$ и полагая в (6a) $\delta_K = -|\delta_K|$, уравнение (6a) можно преобразовать к виду

$$S_M(p) = \left(1 + \exp\left(B\left(t - 1 - (c - a)p - b\big(S_M(p) - S_{M0}\big) \pm \frac{\tau_f}{\tau_M}\right)\right)\right)^{-1}, \tag{6b}$$

где

$$a = \frac{\varepsilon_m}{q}|\delta_K|K_1, \quad b = \frac{\varepsilon_m^2}{q}Y_1,$$
$$\frac{a}{b} = \frac{|\delta_K|}{\varepsilon_m}\left(\frac{K_1}{Y_1}\right), \quad S_{M0} = S_M(0). \tag{6c}$$

На рис. 2 показаны зависимости левой $L(S_M)$ (прямая *1*) и правой $R(S_M)$ (кривые *2–4*) частей уравнения (6b) при различных безразмерных давлениях и $B = 50$, $c = 1.5$, $a = 0.7$, $b = 0.07$, $\tau_f = 0$. Пересечение прямой *1* с кривыми *2–4* определяет величину мартенситной релаксации бароупругих напряжений при данном уровне давления.

Рис. 1, *b* демонстрирует результаты решения уравнения (6b) при прямом (кривая *1*) и обратном (кривая *2*) мартенситных превращениях. Поскольку $S_M(p) \equiv \varphi_M(p)$, то кривые показывают, как изменяется с давлением количество мартенсита в сплаве при мартенситном превращении в стесненных условиях. Из сравнения с рис. 1, *a* видно, что в стесненных условиях зависимости $\varphi_M(p)$ оказываются 1) сдвинутыми в интервал более высоких давлений, 2) мартенситный переход занимает менее широкий интервал температур, т. е.

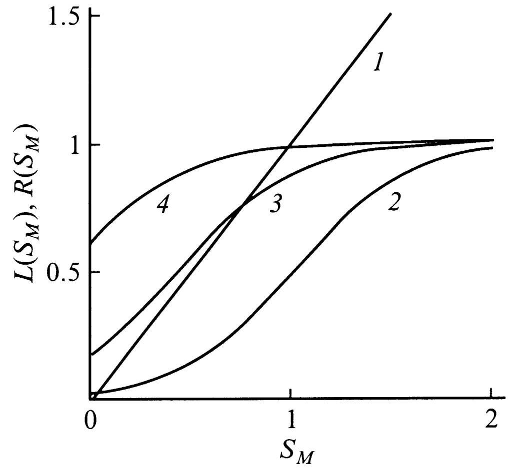

Рис. 2. Зависимости левой (*1*) и правой (*2–4*) частей уравнения (6b) от напряжения $S_M = \sigma_M/Y_1\varepsilon_m$ при разных давлениях P/K_1: *2* — 0.1, *3* — 0.15, *4* — 0.2.

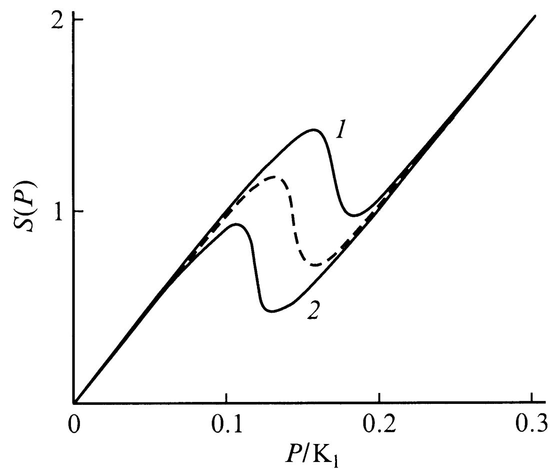

Рис. 3. Зависимости бароупругих напряжений от давления при прямом (*1*) и обратном (*2*) мартенситных превращениях. Штриховая кривая — в отсутствие гистерезиса превращения.

его размытие уменьшается, 3) увеличивается гистерезис превращения.

Действительно, дифференцируя (6b) по p, можно найти, что в безразмерных единицах размытие перехода Δp_M, его гистерезис $2\Delta p_f$ и критическое (характеристическое) давление p_c соответственно равны

$$\Delta p_M = \frac{4 - bB}{(c - a)B}, \quad \Delta p_f = \pm\frac{1}{c - a}\left(\frac{\tau_f}{\tau_M}\right),$$
$$p_c = \frac{t - 1 - 0.5b}{c - a}. \tag{7}$$

При $a = b = 0$ из соотношений (7) следуют выражения для параметров мартенситного перехода в свободных условиях (4).

В безразмерных переменных полное напряжение в тонком слое сплава с ЭПФ при данном уровне давления, согласно (5), равно

$$\frac{\sigma(p)}{Y_1\varepsilon_m} = S(p), \quad S(p) = \frac{a}{b}p - S_M(p). \tag{8}$$

Рис. 3 демонстрирует эту зависимость при прямом и обратном мартенситных превращениях (кривые *1* и *2*). Видно, что по сравнению с микрокомпозитом, в котором отсутствует активный элемент в виде сплава с ЭПФ, микрокомпозиты с таким элементом приобретают нелинейные и гистерезисные свойства.

Кроме того, в интервале мартенситного превращения наблюдается инверсия знака чувствительности напряжения в слое к изменению давления. Дифференцируя (5) и (6а) по P, находим, что при $P = P_c$ эта чувствительность равна

$$\left.\frac{d\sigma}{dP}\right|_{P=P_c} = \frac{|\delta_K| - \delta_0\varepsilon_m(Y_1/4q)B}{1 - \varepsilon_m^2(Y_1/4q)B}. \tag{9}$$

В отсутствие мартенситного превращения ($\varepsilon_m = 0$) величина чувствительности определяется величиной параметра δ_K (1), а в условиях мартенситной релаксации бароупругих напряжений — комбинаций параметров δ_0, ε_m и B, связанных с термодинамикой и кинетикой перехода.

3. Размерные эффекты

В работе [3] при мартенситной релаксации термоупругих напряжений в тонком слое сплава NiTi наблюдался размерный эффект, связанный с влиянием толщины слоя h на параметры релаксации. Уменьшение толщины с 1 μm до 50 nm вызывало увеличение размытия перехода и уменьшение величины релаксации напряжений. Согласно [1], возникновение размерного эффекта связано с влиянием толщины на элементарный объем мартенситного превращения ω, когда она становится сравнимой со средним расстоянием λ_m между препятствиями, ограничивающими подвижность межфазных границ. В результате для параметра $B \sim \omega$ имеем следующее выражение [1]:

$$B(h) = B_m \frac{h/\lambda_m}{1 + h/\lambda_m}, \tag{10}$$

где B_m — величина этого параметра в толстом ($h \gg \lambda_m$) слое.

На рис. 4 приведены зависимости бароупругих напряжений от давления в случае толстого ($B = B_m = 50$) (кривая *1*) и более тонкого ($B = 30$, $h/\lambda_m = 1.5$) (кривая *2*) слоев. Видно, что уменьшение толщины слоя вызывает снижение коэффициента чувствительности напряжений к изменению давления в области мартенситной релаксации напряжений. Действительно, принимая во внимание, что $d\sigma/dP = (Y_1\varepsilon_m/K_1)(dS/dp)$, находим, что

$$\left.\frac{dS}{dp}\right|_{p=p_c} = Q(h) = \frac{4a - bcB(h)}{b[4 - bB(h)]}. \tag{11}$$

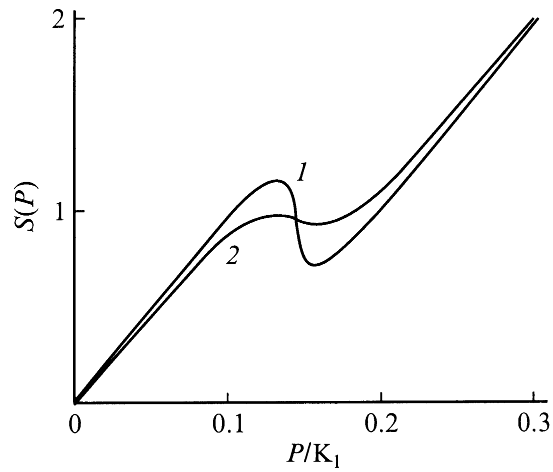

Рис. 4. Зависимости бароупругих напряжений от давления для слоев сплава с ЭПФ различной толщины h/λ_m: *1* — $\gg 1$, *2* — 1.5.

Кривая *3* на рис. 5 иллюстрирует зависимость $Q(h)/Q_m$, где Q_m — величина этого коэффициента в толстом слое.

Из (11) следует, что при условиях $4 > bB > 4a/c$ коэффициент $Q < 0$; при $B = B_c = 4a/bc$ он обращается в нуль, а в очень тонком слое может стать положительным. Он становится положительным и в противоположном случае сравнительно толстого слоя, когда одновременно выполняются условия $bB > 4$, $bB > 4a/c$. В этом случае на кривых $S(p)$ (рис. 3 и 4) в области мартенситного превращения должен наблюдаться локальный гистерезис напряжений дополнительно к общему гистерезису этих зависимостей, что еще более усиливает их триггерный характер.

Для нахождения величины мартенситной релаксации бароупругих напряжений, т. е. разницы напряжений $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$, где $\sigma_1 = \sigma(P_1)$; $\sigma_2 = \sigma(P_2)$; P_1, P_2 —

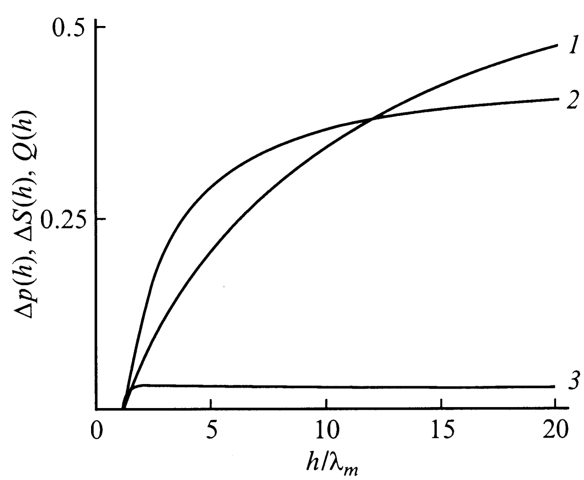

Рис. 5. Зависимости величины интервала давлений (*1*) и глубины (*2*) релаксации напряжений и коэффициента Q (*3*) от толщины слоя.

значения напряжений, соответствующих максимуму и минимуму на кривой $\sigma(P)$, продифференцируем уравнение (8) с учетом (6b) по безразмерному давлению p и приравняем производную от полного напряжения нулю $dS/dp = 0$. В результате получаем систему из двух уравнений для нахождения безразмерных напряжений S_1 и S_2 и безразмерных давлений p_1 и p_2

$$S_{1,2} = \left[\frac{a}{b}\left(t-1\pm\frac{\tau_f}{\tau_M}\right)-\frac{c}{1+z_{1,2}}-\frac{a}{bB}\ln\frac{z_1}{z_2}\right]\frac{1}{c-a}, \quad (12a)$$

$$p_{1,2} = \left[t-1\mp\frac{\tau_f}{\tau_M}-\frac{b}{1+z_{1,2}}-\frac{1}{B}\ln\frac{z_1}{z_2}\right]\frac{1}{c-a}, \quad (12b)$$

где

$$z_{1,2} = \frac{1}{2}\alpha-1\pm\left[\left(\frac{1}{2}\alpha-1\right)^2-1\right]^{1/2}, \quad \alpha = \frac{bc}{a}B. \quad (12c)$$

Согласно (12), глубина и интервал давлений, где релаксация напряжений происходит, соответственно равны

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \frac{1}{\alpha}\left[\left(\alpha(\alpha-4)\right)^{1/2}-\ln\frac{z_1}{z_2}\right]\frac{c}{c-a}, \quad (13a)$$

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{c}{a}\ln\frac{z_1}{z_2}-\left(\alpha(\alpha-4)\right)^{1/2}\right]\frac{b}{c-a}. \quad (13b)$$

Поскольку $B = B(h)$, то, согласно (12c), $\alpha = \alpha(h)$ и, следовательно, величина релаксации напряжений и интервал давлений, где она протекает, зависят от толщины слоя материала с ЭПФ. На рис. 5 кривые *1* и *2* иллюстрируют эти зависимости согласно формулам (13).

Таким образом, теория размытых мартенситных переходов позволяет, как и в случае термоупругих напряжений [1], рассчитать деформационные характеристики микроустройства в виде двухслойного микрокомпозита с тонким слоем сплава с ЭПФ при приложении к нему высокого давления. Как видно из рис. 3 и 4, при данных значениях параметров мартенситного превращения рабочий диапазон давлений, где микрокомпозит может быть применен в качестве микродатчика давлений или микроприводного устройства составляет $(0.1-0.2)\mathrm{K}_1 \approx 1-20\,\mathrm{GPa}$.

Список литературы

[1] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 5. С. 822–826.

[2] *Шимизу К., Оцука К.* Эффекты памяти формы в сплавах. М.: Наука, 1979. 232 с.

[3] *Roytburd A.L., Kim T.S., Su Q., Slutsker J., Wuttig M.* // Acta Mater. 2000. Vol. 46. N 14. P. 5095–5107.

[4] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 5. С. 1489–1497.

[5] *Малыгин Г.А.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 112–118.

[6] *Spearing S.M.* // Acta Mater. 1994. Vol. 48. N 1. P. 179–196.

[7] Materials for Smarts Systems II / Ed. E.P. George, R. Gotthardt, K. Otsuka et al. Vol. 459. Pittsburg: MRS, 1997. 459 p.

[8] *Bidaux J.E., Yu. W.J., Gotthardt R., Manson J.A.* // J. de Physique IV. 1995. Vol. 5. N C-2. P. 453–460.

[9] *Беляев С.П., Егоров С.А., Лихачев В.А., Ольховик О.Е.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 36–43.

[10] *Kikashita T., Saburi T., Kindo K., Endo S.* // Jap. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. N 12. P. 7083–7094.

[11] *James R.D., Hane K.F.* // Acta Mater. 2000. Vol. 48. N 1. P. 197–222.

[12] *Stoney G.G.* // Proc. Royal Soc. 1909. Vol. A 82. P. 172–175.

[13] *Андреева Л.Е.* Упругие элементы приборов. М.: Машиностроение, 1981. 344 с.