

05.4

## Влияние частичной деформации памяти формы на взрывообразный характер ее восстановления в кристаллах сплава Ni–Fe–Ga–Co при нагреве

© В.И. Николаев<sup>1</sup>, П.Н. Якушев<sup>1</sup>, Г.А. Малыгин<sup>1</sup>, А.И. Аверкин<sup>1</sup>,  
С.А. Пульнев<sup>1</sup>, Г.П. Зограф<sup>1,2</sup>, С.Б. Кустов<sup>2,3</sup>, Ю.И. Чумляков<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Universitat de Illes Balears, E-07122, Palma de Mallorca, Spain

<sup>4</sup> Сибирский Физико-технический институт, ТГУ, Томск, Россия  
E-mail: nikolaev.v@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 ноября 2015 г.

Исследованы при комнатной температуре диаграммы деформирования монокристаллов  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  с эффектом памяти формы (ПФ). Выявлены особенности диаграмм нагружения при сжатии монокристаллов вдоль направления  $[110]_A$ . Изучено влияние величины предварительной деформации памяти формы на процесс ее возврата при обратном мартенситном превращении. Показано, что при деформации ПФ более 4.2% резко возрастает скорость восстановления деформации, процесс носит взрывообразный характер, приводя весь образец в движение. Проведены анализ экспериментальных данных и моделирование диаграмм нагружения с использованием теории размытых мартенситных переходов.

Эффект высокоскоростного (взрывообразного) восстановления деформации памяти формы (ПФ) после одноосного сжатия кристаллов был описан ранее [1–4]. Было показано, что он имеет общий характер для материалов с эффектом ПФ и наблюдается при обратном мартенситном превращении (МП) в монокристаллах, в которых инвариантность решетки на межфазной границе обеспечивается как дефектами упаковки (Cu–Al–Ni), так и двойникованием (Ni–Fe–Ga–Co). Скорость восстановления деформации ПФ зависит от ориентации кристалла и величины предварительной деформации ПФ.

Данная работа преследует две цели. Первая — выявление участка на диаграмме сжатия  $\sigma$ – $\varepsilon$ , который связан с эффектом взрывообразного возврата деформации ПФ. Для этого кристаллу при сжатии задавалась не максимальная, как в [1], а частичные деформации ПФ, т.е. в разных точках диаграммы  $\sigma$ – $\varepsilon$  образец разгружался, и определялись зависимости скорости восстановления формы кристалла  $V = dh/dt$  от величины накопленной деформации ПФ  $\varepsilon_{sm}$ , где  $t$  — время,  $h$  — текущая высота кристалла. Вторая цель — анализ диаграммы сжатия и выявление связи ее особенностей с взрывоподобным восстановлением деформации ПФ. Для анализа привлекалась теория размытых мартенситных переходов [5].

Образцы монокристаллов  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (с температурами прямого и обратного МП соответственно  $M_s = 294$  К,  $A_s = 280$  К) размером  $4 \times 4 \times 9$  мм с ориентацией  $[100]$  в аустенитной фазе  $[100]_A$  вырезались на электроискровом станке, отжигались при 1170 К в откачанных кварцевых ампулах и закаливались в воду. Предварительное сжатие кристалла до заданной остаточной деформации  $\varepsilon_{sm}$  осуществлялось на испытательной машине Instron 1342 со скоростью деформации  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  при температуре 293 К. После разгрузки кристалл помещался в установку, описанную в [6,7], где нагревался с постоянной скоростью 1–2 К/мин для исследования возврата деформации ПФ. Скорость восстановления формы кристалла  $V$  в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  м/с определялась с помощью лазерного интерферометра [6,7], при более высоких скоростях использовалась видеосъемка. Для того чтобы измеряемые характеристики находились в пределах временного и пространственного разрешения камеры, нагреваемый образец нагружался дополнительным грузом. При взрывном восстановлении скорость восстановления деформации рассчитывалась по данным видеонаблюдения, которым фиксировалась кинетика подъема образца с грузом  $H(t)$ . Скорость отрыва связки образец–груз от опоры  $V'_0$  определялась из максимальной высоты их подъема  $H'$  как  $V'_0 = (2gH')^{1/2}$ . Скорость, которую имел бы образец без груза, в этом случае определялась как  $V_0 = (1 + M/m)^{1/2}V'_0$ , где  $m$  — масса кристалла,  $M$  — масса дополнительного груза. При расчете  $V_0$  предполагалось, что весь объем кристалла охвачен взрывным мартенситным превращением МП.

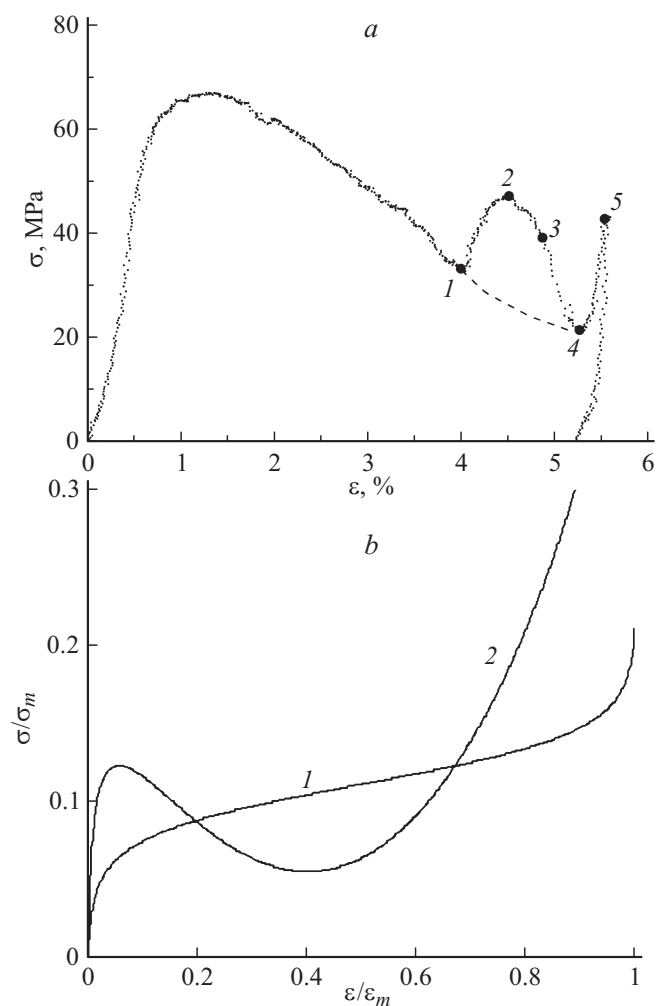
Диаграммы предварительного нагружения образца в двухфазном состоянии при комнатной температуре показаны на рис. 1:  $a$  — экспериментальная кривая при деформировании до максимальной де-

Значения деформации памяти формы  $\varepsilon_{sm}$  и напряжения  $\sigma_{sm}$  в точках 1–5 на кривой сжатия кристалла  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  с ориентацией  $[110]_A$  (рис. 1, *a*) и соответствующие им скорости восстановления деформации ПФ  $V_0$  и температуры мартенситных превращений  $A_s$

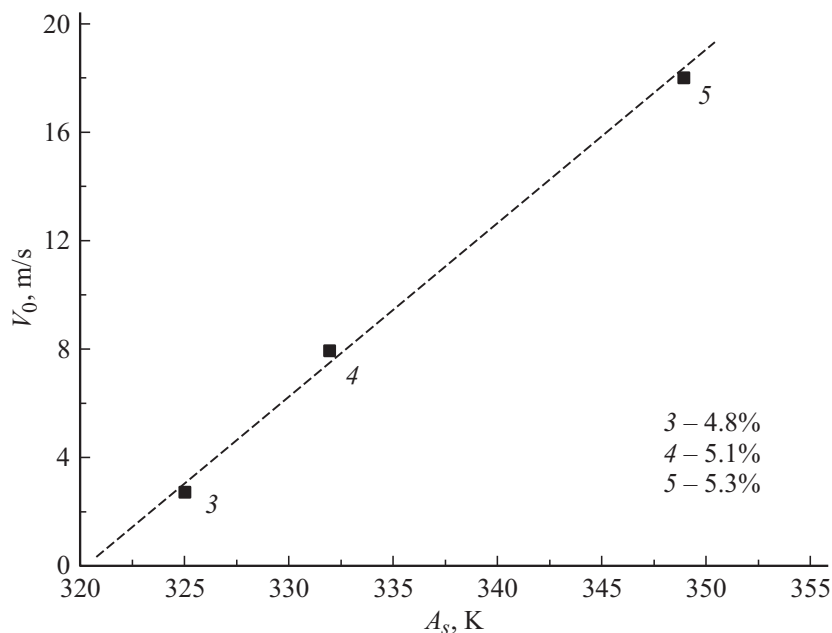
| № | $\varepsilon_{sm}, \%$ | $\sigma_{sm}, \text{MPa}$ | $V_0, \text{m/s}$ | $A_s, \text{K}$ |
|---|------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 3.1                    | 33                        | $6 \cdot 10^{-5}$ | 304             |
| 2 | 4.2                    | 48                        | $8 \cdot 10^{-5}$ | 306             |
| 3 | 4.8                    | 39                        | 2.7               | 325             |
| 4 | 5.1                    | 21                        | 7.9               | 332             |
| 5 | 5.3                    | 42                        | 18.0              | 349             |

формации ПФ, *b* — расчетные кривые сжатия. Видно, что диаграмма на рис. 1, *a* содержит два ниспадающих участка и участок подъема напряжения между ними. Точки 1–5 на диаграмме соответствуют значениям деформации, где производилась разгрузка в циклах деформирования. Остаточные деформации после разгрузки  $\varepsilon_{sm}$  соответствуют задаваемым частичным деформациям ПФ.

В таблице приведены экспериментальные значения параметров деформирования и восстановления деформации для пяти значений  $\varepsilon_{sm}$ . Как видно из таблицы, при деформациях, не превышающих 4.2%, восстановление деформации ПФ протекает со скоростями на 5 порядков медленнее, чем при деформациях в диапазоне 4.8–5.3%, и при температурах на несколько десятков градусов ниже, чем в случае взрывообразного обратного превращения. На рис. 2 представлены скорости восстановления деформации  $V_0$  при  $\varepsilon_{sm} > 4.2\%$  и соответствующие им температуры обратного МП  $A_s$ . Видно, что при изменении  $\varepsilon_{sm}$  температура  $A_s$  и максимальная скорость восстановления деформации  $V_m$  связаны линейно. Приведенные данные свидетельствуют о том, что взрывной характер восстановления деформации ПФ связан со вторым участком снижения напряжения на диаграмме деформирования (рис. 1, *a*). Как показывают калориметрические и резистометрические исследования, кристалл сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при 293 К находится в состоянии аустенита с некоторой долей мартенсита, что согласуется с данными [8]. Согласно [9], при сжатии в направлении оси  $[110]_A$



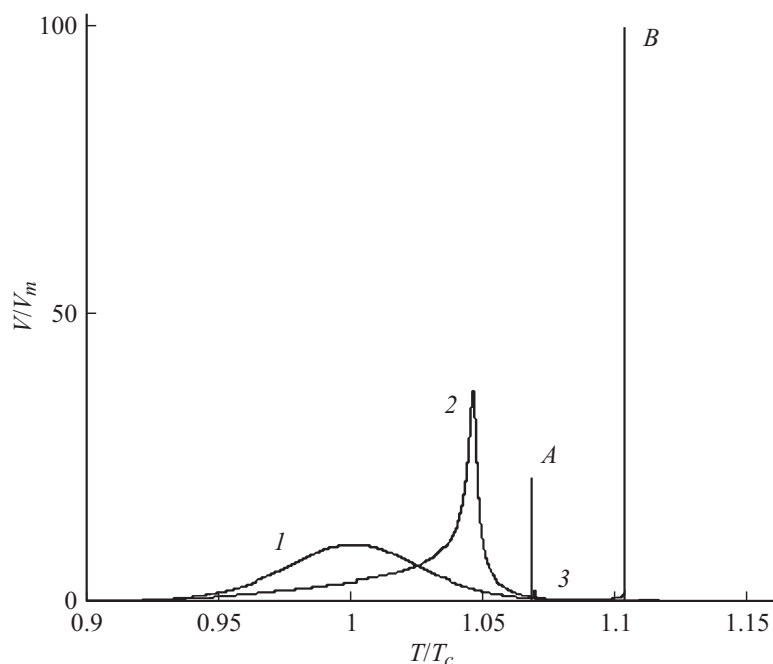
**Рис. 1.** Диаграммы нагружения  $\sigma - \varepsilon$ : *a* — экспериментальная кривая сжатия монокристалла  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  вдоль кристаллографического направления  $[110]_A$ , крупными кружками и цифрами 1–5 обозначены напряжения разгрузки кристалла при деформировании до неполных деформаций ПФ; *b* — расчетные диаграммы сжатия согласно уравнению (2), в отсутствие (кривая 1) и при возникновении (кривая 2) межфазных напряжений в процессе мартенситного перехода.



**Рис. 2.** Зависимость скорости восстановления деформации  $V_0$  от температуры превращения  $A_s$  для трех значений предварительной деформации ПФ:  $\epsilon = 4.8$  (точка 3),  $\epsilon = 5.1$  (4) и  $\epsilon = 5.3\%$  (5).

аустенит B2 превращается в промежуточный слоистый (сдвойникованный) мартенсит 14M, который переходит затем в тетрагональный мартенсит. Возникновение сдвойникованной структуры 14M и решеточных дислокаций около мартенситных ламелей [9–12] указывают на существование упругих межфазных напряжений, которые оказывают влияние на динамику (кинетику) МП, как это наблюдается при сжатии кристаллов исследуемого сплава в направлении оси  $[110]_A$  (рис. 1, а и 2). Приведенные на этих рисунках данные свидетельствуют о нестабильном характере переходов  $B2 \rightarrow 14M$  и  $14M \rightarrow L1_0$  при деформировании (рис. 1, а) и перехода  $L1_0 \rightarrow B2$  при нагреве кристалла (рис. 2).

Влияние упругих межфазных напряжений и связанной с ними упругой энергии  $W_{el}$  на параметры мартенситных переходов в сплавах



**Рис. 3.** Расчетные зависимости скорости восстановления деформации памяти формы согласно уравнениям (5) и (6) в отсутствие (кривая 1,  $a = 0$ ) и при наличии в кристалле упругих напряжений: кривые 2 ( $a = 0.14$ ) и 3 ( $a = 0.4$ ). Масштаб для кривых 1 и 2 растянут по оси ординат в 10 раз.

с эффектом ПФ качественно обсуждались в [9,13,14]. Мы рассмотрим этот вопрос количественно, опираясь на теорию размытых МП [5]. На диаграмме сжатия на рис. 1,  $a$  обозначенная пунктиром зависимость соответствует заключительной стадии трансформации  $B2 \rightarrow 14M$  в отсутствие перехода сдвойникового мартенсита в тетрагональную фазу. Наличие участков разупрочнения на диаграмме сжатия, как показано ниже, определяет нестабильный характер реализации ПФ при нагреве исследуемого сплава. Степень этой нестабильности зависит от величины отрицательного наклона участков спадающих напряжений на диаграмме сжатия.

Согласно теории МП относительный объем  $\varphi$ , занятый мартенситом, изменяется с температурой  $T$  и напряжением  $\sigma$  [5]

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

где  $\Delta U = \omega \Delta u$ ,

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} \varepsilon_m \sigma + W_{el}, \quad (1b)$$

$\Delta u$  — объемная плотность энергии фазового перехода,  $\omega$  — объем зародыша новой фазы,  $q$  — теплота перехода,  $\varepsilon_m$  — деформация решетки при ее структурной перестройке,  $T_c$  — характеристическая температура превращения,  $k$  — постоянная Больцмана;  $W_{el} = E_A \varepsilon_{el}(\varphi)$  — связанная с переходом упругая энергия,  $\varepsilon_{el}$  — упругая деформация из-за разницы модулей Юнга мартенсита  $E_M$  и аустенита  $E_A$ ,

$$\varepsilon_{el}(\varphi) = \frac{E_A - E_M}{E_M} \varepsilon_m \varphi (1 - \varphi). \quad (1c)$$

Согласно [9] в сплаве  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{27}\text{Ga}_{18}\text{Co}_6$   $E_M > E_A$  и, следовательно,  $W_{el} < 0$  в (1b). Из уравнения (1c) видно, что в однофазных состояниях  $\varphi = 0$  (мартенсит) или  $\varphi = 1$  (аустенит) межфазные деформации и напряжения отсутствуют.

Подставляя (1b) и (1c) в (1a) и преобразуя результат, получаем зависимость напряжения от температуры и мартенситной деформации кристалла  $\varepsilon = \varepsilon_m \varphi$

$$\sigma = \sigma_m \left[ \frac{T - T_c}{T_c} - a \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right) + \frac{1}{\bar{\omega}} \ln \left( \frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m} \right) \right], \quad (2)$$

где  $\sigma_m = q/\varepsilon_m$ ,  $\bar{\omega} = \omega q/kT_c$ ,  $a = \sigma_e/\sigma_m$ ,  $\sigma_e = (E_A/E_M)(E_M - E_A)\varepsilon_m^2$ . На рис. 1, b в относительных координатах  $\sigma/\sigma_m - \varepsilon/\varepsilon_m$  кривая 1 демонстрирует зависимость напряжения от деформации сжатия кристалла согласно уравнению (2) при  $\bar{\omega} = 60$ ,  $T/T_c = 1.1$  и  $a = 0$ , т.е. в отсутствие межфазных напряжений  $\sigma_e$ . Видно, что эта зависимость монотонная, не имеет особенностей. Такой вид зависимости в кристаллах данного сплава ранее наблюдали в работе [1] при их деформировании в направлении оси  $[100]_A$ . Когда  $\sigma_e = 0$ , коэффициент деформационного

(мартенситного) упрочнения кристалла  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ ,

$$\theta = \frac{\theta_{\min}}{4(\varepsilon/\varepsilon_m)(1 - \varepsilon/\varepsilon_m)} - \frac{\sigma_e}{\varepsilon_m} \left(1 - 2\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m}\right), \quad \theta_{\min} = \frac{4\sigma_m}{\omega\varepsilon_m} \quad (3)$$

положителен при всех деформациях и достигает минимального значения  $\theta_{\min}$  при  $\varepsilon/\varepsilon_m = \varphi = 1/2$ . Из выражения (3) следует, что при достаточной величине межфазных напряжений  $\sigma_e$  и параметра  $a$  коэффициент  $\theta$  может стать отрицательным. На рис. 1, *b* кривая 2 показывает результаты расчета кривой псевдоупругой деформации сплава согласно соотношению (2) при значении параметра  $a = 0.35$ , т.е. при величине упругих напряжений  $\sigma_e \neq 0$ . Видно, что эта диаграмма имеет аномальный участок с отрицательным коэффициентом упрочнения.

Скорость изменения (восстановления) формы свободного кристалла

$$V = dh/dt = h_0 d(\varepsilon_m \varphi) dt = h_0 \varepsilon_m \dot{T} d\varphi/dT \quad (4)$$

определяется скоростью МП  $\dot{T} d\varphi/dT$ , где  $\dot{T}$  — скорость нагрева кристалла. Дифференцируя соотношения (1) по температуре при  $\sigma = 0$ , получаем зависимость скорости восстановления деформации ПФ от температуры

$$V(\varphi) = V_m \frac{4\varphi(1 - \varphi)}{1 - a\bar{\omega}\varphi(1 - \varphi)(1 - 2\varphi)}, \quad V_m = \frac{\bar{\omega}\varepsilon_m h_0}{4T_c} \dot{T}. \quad (5)$$

В отсутствие упругих напряжений, т.е. при  $a = 0$ , скорость восстановления формы от деформации зависит слабо, максимальная скорость ( $V_m$ ) достигается при  $\varphi = 1/2$  [1]. При росте межфазных напряжений и сильном уменьшении знаменателя в формуле (5) вплоть до нулевого значения скорость восстановления формы кристалла стремительно возрастает, в предельном случае обращается в бесконечность. В реальности она ограничена энергией МП.

Из уравнения (2) при  $\sigma = 0$  следует, что температура МП  $T$  связана с относительной долей мартенсита  $\varphi = \varepsilon/\varepsilon_m$  и деформацией  $\varepsilon$  соотношением

$$T(\varphi) = T_c \left[ 1 + a\varphi(1 - \varphi) - \frac{1}{\bar{\omega}} \ln\left(\frac{\varphi}{1 - \varphi}\right) \right]. \quad (6)$$



Уравнения (5) и (6) параметрически связаны друг с другом через концентрацию мартенсита  $\varphi$ , что позволяет найти зависимость скорости  $V$  от температуры. На рис. 3 кривые 1, 2 и 3 иллюстрируют зависимости скорости восстановления формы кристалла  $V$  от температуры согласно соотношениям (5) и (6) в координатах  $V/V_m - T/T_c$  при значениях параметра  $a$ , равного соответственно 0, 0.14 и 0.4. Видно, что упругие напряжения оказывают сильное влияние на характер перехода как с качественной, так и с количественной стороны. Острые (кривая 2) и двойные пики ( $A$  и  $B$  на кривой 3) соответствуют тем, что наблюдались на зависимостях скорости восстановления деформации ПФ в данной работе и [1–3], а также коррелируют с особенностями на калориметрических кривых, отмеченных в [13]. В рамках предложенного подхода находит также объяснение сильный сдвиг температуры МП  $T_{sm}$  относительно характеристической температуры перехода  $T_c$  с ростом деформации памяти формы  $\varepsilon_{sm}$ . Действительно, полагая в уравнении (2)  $\sigma = 0$ , находим зависимость этой температуры от деформации  $\varepsilon_{sm}$ ,

$$T_{sm}(\varepsilon_{sm}) = T_c \left[ 1 + a \frac{\varepsilon_{sm}}{\varepsilon_m} \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right) - \frac{1}{\omega} \ln \left( \frac{\varepsilon_{sm}/\varepsilon_m}{1 - (\varepsilon_{sm}/\varepsilon_m)} \right) \right]. \quad (7)$$

Указанная температура в согласии с приведенными в таблице данными увеличивается с ростом величины частичной деформации памяти формы. Таким образом, установлено, что с ростом деформации ПФ увеличивается скорость ее восстановления, а при  $\varepsilon_{sm} > 4.2\%$  восстановление происходит взрывоподобным образом. Показано, что особенности диаграмм сжатия и взрывообразный характер восстановления деформации ПФ связаны с возникновением межфазных упругих напряжений в процессе прямого и обратного переходов мартенсит–аустенит.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-01111. С. Кустов благодарен поддержке Правительства Российской Федерации (Грант 074-Г01) в рамках программы ИТМО Visiting Professorship.

## Список литературы

- [1] Николаев В.И., Якушев П.Н., Малыгин Г.А., Пульнев С.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 19. С. 83–90.
- [2] Nikolaev V.I., Malygin G.A., Pulnev S.A., Yakushev P.N., Egorov V.M. // Mater. Sci. Forum. 2013. V. 738/739. P. 51–55.

- [3] Николаев В.И., Якушев П.Н., Малыгин Г.А., Аверкин А.И., Чикиряка А.В., Пульнев С.А. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 57-63.
- [4] Аверкин А.И., Якушев П.Н., Трофимова Е.В., Зограф Г.П., Тимашов Р.Б., Пульнев С.А., Кустов С.Б., Николаев В.И. // Mater. Phys. Mech. 2015. V. 22. P. 64-68.
- [5] Малыгин Г.А. // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 179-212.
- [6] Yakushev P.N. // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2004. V. 18. N 4. P. 222-226.
- [7] Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Смолянский А.С., Шведов А.С. // Изв. РАН. Сер. Физ. Т. 10. № 10. С. 1514-1520.
- [8] Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Казанцева Л.П., Чумляков А.И., Майер Н. // Изв. вузов. 2010. Т. 53. № 11. С. 96-98.
- [9] Panchenko E., Chumlyakov Yu., Maier H.J., Timofeeva E., Karaman I. // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 2438-2463.
- [10] Ibarra A., San Juan J., Bocanegra E.H., Nó M.L. // Acta Mater. 2007. V. 55. N 11. P. 4789-4798.
- [11] Norfleet D.M., Sarosi P.M., Manchiraju S. et al. // Acta Mater. 2009. V. 57. N 12. P. 3549-3561.
- [12] Simon T., Kroger A., Somsen C., Dlouhy A., Eggeler G. // Acta Mater. 2010. V. 58. N 8. P. 1850-1860.
- [13] Recarte V., Perez-Landazabal J.I., Rodríguez P.P., Bocanegra E.H., Nó M.L., San Juan J. // Acta Mater. 2004. V. 52. N 13. P. 3941-3948.
- [14] Salzbrenner R.J., Cohen M. // Acta Metall. 1979. V. 27. P. 739-748.