

07,12

Механизм влияния поли- и нанокристалличности на параметры кривых псевдоупругой 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 10 мая 2018 г.)

В рамках теории размытых мартенситных переходов проанализировано влияние поликристалличности и нанокристалличности на параметры кривых псевдоупругой деформации сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ). С учетом нормальной плотности распределения зерен по их ориентациям и лог-нормальной — по размерам зерен d впервые удалось установить функциональную и количественную зависимость коэффициента деформационного (мартенситного) упрочнения сплава с ЭПФ от размера зерен d и ориентационного фактора M , $d\sigma/d\varepsilon \sim 1/Md^2$. При сравнении найденной зависимости с имеющимися в литературе данными для нанокристаллического сплава TiNi с размером нанозерен в диапазоне 8–90 nm получено хорошее согласие теории и эксперимента.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46529.123

1. Введение

Структура сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) оказывает большое влияние на параметры кривых их псевдоупругой деформации и, следовательно, на функциональные свойства сплавов, определяющие их применение в различных устройствах. Известно, например, что обратимая мартенситная деформация у поликристаллических образцов сплава существенно меньше, чем у их монокристаллических аналогов [1]. С другой стороны, напряжение начала псевдоупругой деформации у поликристаллов выше, чем у монокристаллов. Оба эти параметра (обратимая деформация и напряжение начала мартенситной текучести) определяют применение сплава в том или ином техническом (сенсорном или силовом) устройстве. Наличие в сплаве с ЭПФ дисперсных наночастиц также является важными фактором изменения и улучшения его функциональных свойств [2].

В последнее время внимание исследователей привлечено к изучению свойств ЭПФ сплавов в их суперполикристаллическом (нанокристаллическом) состоянии [3–6], а также наноразмерных (в одном или двух направлениях) монокристаллов этих сплавов [7]. Эксперименты показали, что с уменьшением размера нанозерен в поликристалле или поперечного размера нанокристалла напряжение начала их мартенситной деформации существенно возрастает, увеличивается при этом также их коэффициент деформационного (мартенситного) упрочнения [3]. Кроме того, было обнаружено, что начиная с некоторого критического размера нанозерен [3,6] или размера нанокристалла, критическая температура прямого мартенситного перехода обращается в нуль и переход оказывается заблокированным.

Чтобы понять и объяснить всю эту совокупность экспериментальных фактов теория мартенситных превращений должна быть чувствительна к структуре сплава на мезоуровне. Такой структурно-чувствительной теорией является теория размытых мартенситных переходов (РМП) [8]. Она уже использовалась ранее при анализе размерных эффектов в сплавах с ЭПФ [9,10]. В настоящей работе она применена для анализа и моделирования влияния поли- и нанокристалличности на кинетику мартенситного перехода в сплаве TiNi. В [3] методом молекулярной динамики (МД) получены кривые псевдоупругой деформации этого сплава при варьировании размера нанозерен в диапазоне от 8 до 30 nm. В указанной работе приведены также результаты реальных экспериментов других исследователей [4] со сплавом TiNi при варьировании размера зерен в диапазоне 20–90 nm. Таким образом, эти работы охватывают весь диапазон нанокристалличности сплава. Целью настоящей работы является анализ этих данных в рамках теории РМП и установление функциональной зависимости параметров кривых псевдоупругой деформации сплава TiNi от размера нанозерен, а также от ориентации их габитусных плоскостей относительно направления действующего напряжения.

2. Поликристалличность и нанокристалличность

Согласно теории РМП при одностадийном мартенситном переходе объемная доля мартенсита в кристалле зависит от температуры T и напряжения σ согласно соотношению [8]

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

где $\Delta U = \omega \Delta u$ — изменение свободной энергии сплава при образовании в нем зародыша новой фазы объемом ω ,

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

Δu — объемная плотность свободной энергии сплава, q — теплота (энтальпия) перехода, T_c — характеристическая температура превращения, k — постоянная Больцмана, ε_m — деформация превращения, $2\Delta\sigma$ — гистерезис мартенситного перехода под напряжением. Уравнение (1) описывает равновесие мартенситной φ_M и аустенитной ($\varphi_A = 1 - \varphi_M$) фаз в зависимости от температуры и напряжения.

2.1. Поликристалличность. По сравнению с монокристаллами поликристалличность материала имеет две особенности. Во-первых, это наличие зерен, различно ориентированных по отношению к направлению действия напряжения, во-вторых, это размер зерен d и его влияние на напряжение течения. Обе эти особенности присущи также и мартенситной деформации. Здесь имеет значение ориентация плоскости габитуса относительно приложенного к поликристаллу напряжения σ , определяющая величину касательного напряжения $\tau = m_s \sigma$ и деформацию мартенситного сдвига $\gamma = \varepsilon/m_s$ в плоскости габитуса, где m_s — ориентационный коэффициент, аналог фактора Шмида при пластической деформации кристаллов.

Рассмотрим вначале, как в рамках теории РМП ориентация зерен влияет на параметры кривой псевдоупругой деформации сплава с ЭПФ по сравнению с монокристаллами. При одноосном сжатии или растяжении монокристалла для его мартенситной деформации $\varepsilon_M = \varepsilon_m \varphi_M$ согласно (1) имеем соотношение

$$\varepsilon_M(T, \sigma) = \frac{\varepsilon_m}{1 + \exp\left[\left(\frac{\omega q}{kT}\right)\left(\frac{T}{T_c} - 1 - \frac{\sigma \mp \Delta\sigma}{\sigma_m}\right)\right]}, \quad (2)$$

где $\sigma_m = q/\varepsilon_m$, $\varepsilon_m = m_s^{\max} \xi$ — деформация кристалла при максимальной величине ориентационного коэффициента m_s , ξ — деформация решетки кристалла при ее структурной перестройке. Ориентационный коэффициент изменяется в ГЦК кристаллах от минимального значения 0 до максимального ≈ 0.5 . Для последующего плавного перехода от деформации монокристаллов к деформации поликристаллов удобно ввести относительный ориентационный параметр $m = m_s/m_s^{\max}$, изменяющийся в пределах 0–1. В таком случае с учетом упругой деформации кристалла и нагружающего устройства σ/K для нахождения зависимости напряжения от полной деформации кристалла ε и ориентационного параметра m имеем уравнение

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{K} + \varepsilon_M(T, \sigma, m), \quad (3a)$$

где K — модуль упругости системы кристалл-нагружающее устройство. Уравнение (3a) содержит зависимость $\sigma(\varepsilon)$ в неявном виде. Для численного реше-

ния уравнения (3a) удобно записать его в развернутом виде и в безразмерных переменных и параметрах

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{K}} + \frac{m}{1 + \exp[\bar{\omega}(\bar{T} - 1 - (\bar{\sigma} \mp \Delta\bar{\sigma}))]}, \quad (3b)$$

где $\bar{\varepsilon} = \varepsilon/\varepsilon_m$, $\bar{\sigma} = \sigma/\sigma_m$, $\bar{K} = K/\sigma_m \varepsilon_m$, $\bar{\omega} = \omega q/kT$, $\bar{T} = T/T_c$, $\Delta\bar{\sigma} = \Delta\sigma/\sigma_m$. На рис. 1, a приведены результаты решения уравнения (3b) для трех значений параметра m при следующих значениях остальных параметров: $\bar{K} = 1$, $\bar{\omega} = 100$, $\bar{T} = 1.1$, $2\Delta\bar{\sigma} = 0.05$. Видно, что по мере снижения величины параметра m от наиболее благоприятного значения $m = 1$ до менее благоприятного $m = 0.1$, параметры кривой псевдоупругой деформации существенно изменяются. С уменьшением возрастает напряжение начала мартенситной деформации, а также наклон кривой $\bar{\sigma} - \bar{\varepsilon}$ в средней ее части, т.е., безразмерный коэффициент деформационного (мартенситного) упрочнения $\theta = d\bar{\sigma}/d\bar{\varepsilon}$,

$$\bar{\theta} = \frac{1}{\bar{K}^{-1} + m\bar{\omega}\varphi_M(1 - \varphi_M)}, \quad (4a)$$

где $\varphi_M = \varepsilon/\varepsilon_m$. Коэффициент $\bar{\theta}$ достигает минимального значения $\bar{\theta}_m$ при $\varphi_M = 1/2$. Далее, поскольку $\bar{K}^{-1} \ll \bar{\omega}$, то, переходя к размерным переменным и параметрам, получаем следующую зависимость коэффициента деформационного упрочнения θ_m от ориентационного параметра m

$$\theta_m = \frac{4kT}{m\omega\varepsilon_m^2} \sim m^{-1}. \quad (4b)$$

На рис. 1, b в качестве иллюстрации приведены также результаты решения уравнения (3b) при температуре чуть выше критической, $T = 1.02T_c$, и значениях остальных параметров, тех же что и для кривых $\sigma/\sigma_m - \varepsilon/\varepsilon_m$ на рис. 1, a. Видно, что остаточная деформация после разгрузки кристалла (деформация памяти формы) существенно снижается при уменьшении величины параметра m .

В поликристалле существует разнообразие ориентировок зерен, оно может изменяться от полностью хаотического до концентрации их вблизи некоторой определенной ориентировки (при наличии в поликристалле текстуры). Это зависит от плотности распределения ориентировок и от дисперсии этого распределения. В качестве примера рассмотрим нормальное (гауссово) распределение плотности ориентационного параметра m

$$f(m, \mu, s) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{m - \mu}{s}\right)^2\right], \quad (5)$$

где μ — некоторая определенная его величина, s — дисперсия распределения. На рис. 2, a показано распределение плотности параметра m около наиболее благоприятной в смысле ориентации величине $\mu = 1$ и трех значениях дисперсии распределения $s = 0.1, 0.3$ и 1.0 . Видно, что при малой величине дисперсии основной

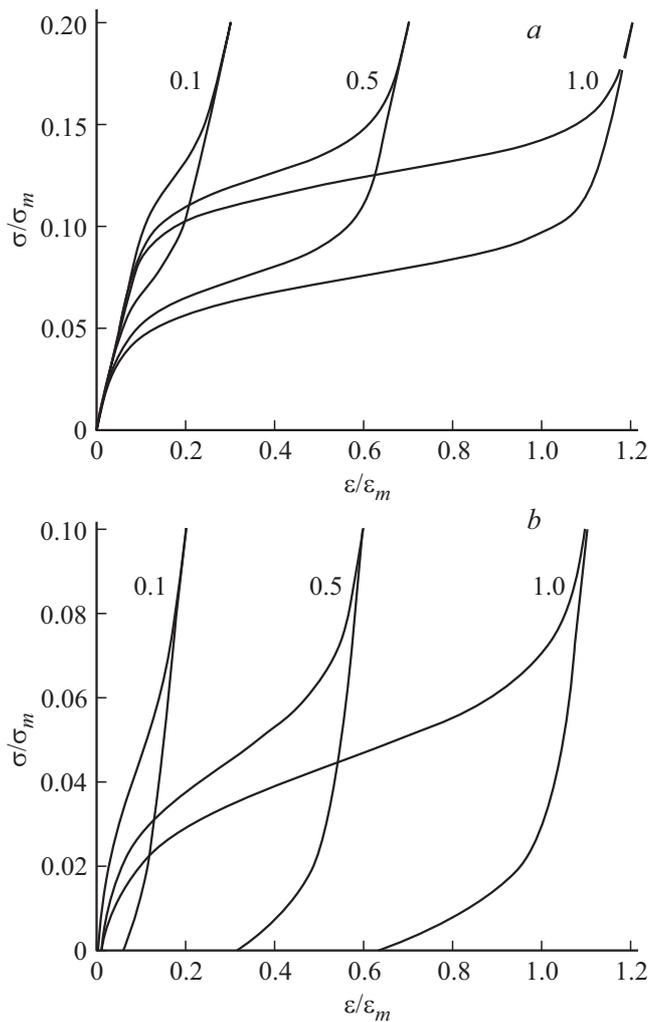


Рис. 1. Кривые псевдоупругой деформации монокристалла сплава с ЭПФ при температурах $T = 1.1T_c$ (a) и $T = 1.02T_c$ (b) согласно уравнениям (3) при трех различных значениях ориентационного параметра m (цифры у кривых).

вклад в плотность распределения вносят наиболее благоприятные ориентировки, но по мере роста дисперсии начинают вносить вклад и менее благоприятные. При $s \geq 1$ все ориентировки в интервале $m = 0 \div 1$ вносят практически одинаковый вклад в плотность распределения m . Усредняя уравнение (3b) с помощью (5) по параметру m , получаем уравнение

$$\bar{\epsilon} = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{K}} + \frac{M(s)}{1 + \exp[\bar{\omega}(\bar{T} - 1 - (\bar{\sigma} \mp \Delta\bar{\sigma}))]}, \quad (6a)$$

где

$$M(s) = \int_0^1 m f(m, 1, s) dm, \quad (6b)$$

— ориентационный фактор поликристалла, аналог фактора Тейлора M_T при пластической деформации поликристалла, $M = 1/M_T$. На рис. 2, b показана его зависимость от s , а на рис. 3 приведены согласно (6a) кривые

деформации $\sigma/\sigma_m - \epsilon/\epsilon_m$ при температуре $T = 1.1T_c$ и двух значениях $M(0.1) = 0.46$ и $M(1) = 0.18$. Пунктиром на рис. 3 обозначена кривая деформации монокристалла сплава при $m = 1$ (см. рис. 1, a). Видно, что по сравнению с монокристаллом поликристалличность сплава в $M(s)$ раз снижает деформацию мартенситного превращения сплава и в $1/M(s)$ раз увеличивает коэффициент его деформационного упрочнения,

$$\theta_m = \frac{4kT}{\omega M(s) \epsilon_m^2}. \quad (7)$$

Проанализируем теперь, как температура, ориентационный параметр m и дисперсия ориентаций зерен s влияют на остаточную деформацию (деформацию памяти формы ϵ_{SM}) при разгрузке деформируемого образца. Полагая в уравнениях (3b) и (6a) $\sigma = 0$, получаем зависимость остаточной деформации от температуры и

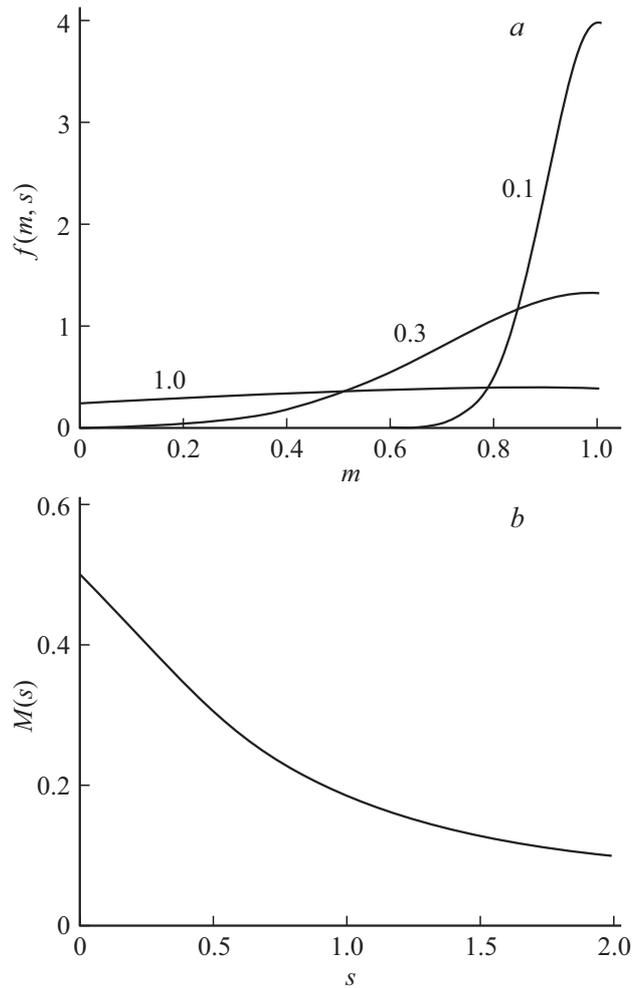


Рис. 2. Кривые распределения величины ориентационного параметра m зерен в поликристалле согласно уравнению (5) при трех различных значениях величины дисперсии s (цифры у кривых) (a), и (b) зависимость ориентационного фактора M поликристалла согласно (6b) от величины дисперсии зерен по ориентациям.

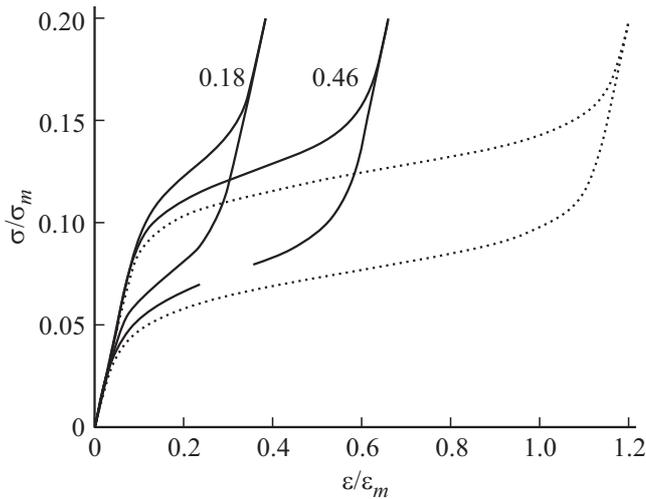


Рис. 3. Кривые псевдоупругой деформации поликристалла сплава с ЭПФ согласно (6а) при значениях ориентационного фактора $M = 0.46$ и 0.18 (цифры у кривых), пунктир — кривая псевдоупругой деформации монокристалла сплава согласно (3b) при значении ориентационного параметра $m = 1$.

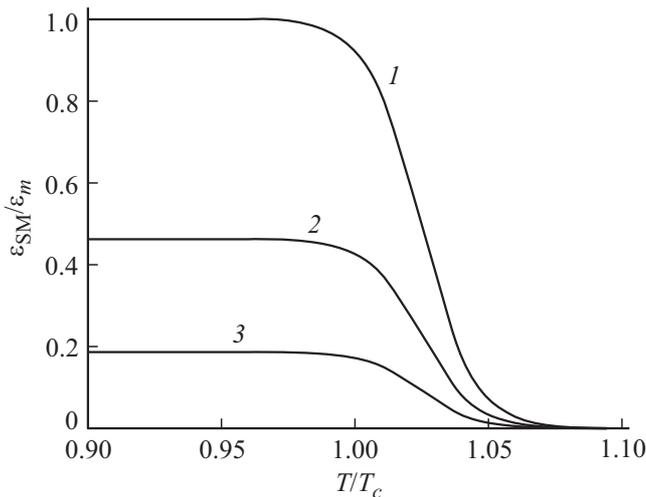


Рис. 4. Зависимость остаточной деформации (деформации памяти формы ϵ_{SM}) монокристалла сплава с ЭПФ от температуры согласно (8а) (кривая 1, $m = 1$) и поликристалла сплава согласно (8b) при двух значениях ориентационного фактора $M(0.1) = 0.46$ (кривая 2) и $M(1) = 0.18$ (кривая 3).

указанных выше факторов

$$\frac{\epsilon_{SM}}{\epsilon_m} = \frac{m}{1 + \exp[\bar{\omega}(T/T_c - 1 - \Delta\bar{\sigma})]}, \quad (8a)$$

$$\frac{\epsilon_{SM}}{\epsilon_m} = \frac{M(s)}{1 + \exp[\bar{\omega}(T/T_c - 1 - \Delta\bar{\sigma})]}. \quad (8b)$$

На рис. 4 приведены температурные зависимости деформации ϵ_{SM} для монокристалла при $m = 1$ (кривая 1) и для поликристаллов при $M(0.1) = 0.46$ (кривая 2) и $M(1) = 0.18$ (кривая 3). Видно, что по сравнению с

монокристаллом рост дисперсии зерен по ориентациям существенно снижает деформацию памяти формы поликристалла.

2.2. Нанокристалличность. Мартенситному превращению сплава предшествует предмартенситное состояние и потеря решеткой стабильности. Объем зародышей предмартенсита $\omega_0 = \pi d_0^2 a$, где a — параметр решетки, определяется корреляционным радиусом $R = d_0/2$. О его величине можно судить по характерной для предмартенситного состояния наноструктуре поверхности кристалла в виде твида [11] или апельсиновой корки [12]. Дальнейшее снижение температуры приводит к исчезновению пространственной наномодуляции поверхности кристалла и образованию петель дислокаций мартенситного превращения.

Результаты МД-моделирования показывают [3], что в нанокристаллическом сплаве с ЭПФ (TiNi) мартенситная деформация под действием напряжения начинается с образования в центре нанозерен петель дислокаций превращения. Петли, расширяясь, достигают границ зерен. Из-за взаимодействия петель в пересекающихся габитусных плоскостях в нанозернах возникает мартенситная субнаноструктура. Очевидно, что в монокристалле в отсутствие границ зерен и других препятствий для петель превращения они могут расширяться до поверхности кристалла. В нанокристаллическом сплаве размер петель и, следовательно, зародыши мартенсита ограничены размерами зерен d . В результате для объема зародыша получаем соотношение $\omega(d) = ad^2/4$ [10]. С учетом этого обстоятельства и (7) зависимость коэффициента деформационного упрочнения θ_m от размера нанозерен определяется уравнением

$$\theta_m(d) = \frac{4kT}{\omega(d)M(s)\epsilon_m^2} \sim 1/d^2. \quad (9)$$

Рис. 5, а демонстрирует зависимость коэффициента θ_m от размера нанозерен в нанокристаллическом сплаве TiNi, полученную при МД-моделировании сплава (светлые квадратики [3]) и в эксперименте (темные квадратики [3,4]). На рис. 5, b результаты [3,4] приведены в координатах $\theta_m^{-1/2} - d$. Видно, что они качественно согласуются с теоретическим соотношением (9). Для количественного согласия требуется, как и в случае с ориентацией зерен, учесть возможную дисперсию размеров зерен в поликристалле.

Для оценки влияния дисперсии на коэффициент θ_m воспользуемся лог-нормальным распределением зерен по размерам,

$$f(x, d, s) = \frac{1}{sx\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x/d)}{s}\right)^2\right]. \quad (10)$$

Усредняя в (9) $1/d^2$ по распределению (10),

$$\langle d^{-2} \rangle = \int_0^\infty x^{-2} f(x, d, s) dx,$$

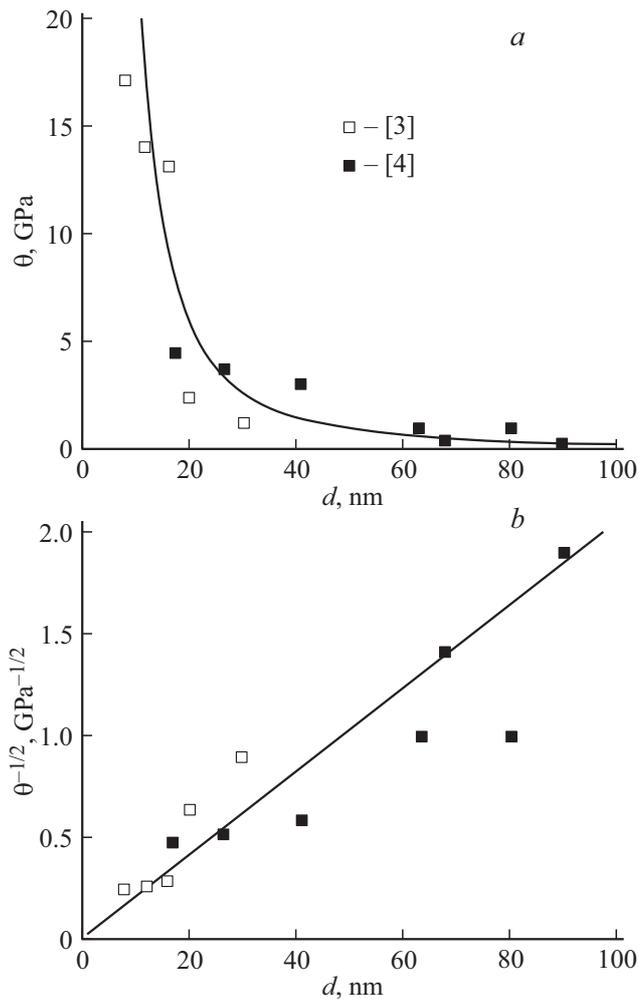


Рис. 5. Зависимость коэффициента деформационного упрочнения нанокристаллического сплава TiNi от размера нанозерен согласно соотношению (11) в координатах θ_m-d (a) и $\theta_m^{-1/2}-d$ (b). светлые квадратики — результаты МД-моделирования [3], темные — результаты эксперимента [4].

находим, что $\langle d^{-2} \rangle = d^{-2} \exp(2s^2)$. В результате, для коэффициента (9) получаем окончательное выражение

$$\theta_m(d) = \frac{4kT \exp(2s_2^2)}{\omega(d)M(s_1)\varepsilon_m^2} \sim 1/d^2. \quad (11)$$

где для ориентационных и размерных дисперсий введены разные обозначения соответственно s_1 и s_2 . Кривые на рис. 5, a и b построены согласно соотношению (11) при следующих значениях параметров: $T = 400$ К, $a = 0.4$ nm, $\varepsilon_m = 0.05$, $M(0.43) = 1/M_T = 0.33$ и $s_2 = 1.15$. Видно, что наблюдается не только качественное, но и хорошее количественное согласие теории РМП и эксперимента.

3. Заключение

Теория размытых мартенситных переходов (в более широком аспекте, теория размытых фазовых переходов

первого рода [8]) описывает равновесие фаз на макро- и мезоуровне, а также влияние различных структурных факторов на это равновесие. Она является инструментом анализа и моделирования мартенситных переходов в сплавах с эффектом памяти формы и их силовое и деформационное поведение. Выше было продемонстрировано, как теория РМП позволяет проанализировать влияние поликристалличности и нанокристалличности сплава с ЭПФ на кривую его псевдоупругой деформации и установить зависимость ее параметров от распределения нанозерен по ориентациям и размерам.

Список литературы

- [1] Shape Memory Materials / Eds K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge University Press, Cambridge (1999). 284 p.
- [2] Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, А.В. Овсянников, Х. Сухитоглу, Н. Караман, Г. Майер. ФММ **106**, 6, 597 (2008).
- [3] W.-S. Ko, S.B. Maisel, B. Grabovsski, J.B. Jeon. Acta Mater. **123**, 90 (2017).
- [4] A. Ahadi, Q. Sun. Acta Mater. **90**, 272 (2015).
- [5] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simha, H.P. Karnthaler. J. Mech. Phys. Solids. **55**, 419 (2007).
- [6] Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Укусников, А.В. Лукьянов, Л.И. Юрченко, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев. ФММ **108**, 6, 589 (2009).
- [7] J.M. San Juan, M.R. N6, Ch.A. Schuh. Adv. Mater. **20**, 272 (2008).
- [8] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [9] Г.А. Малыгин. ФТТ **42**, 1469 (2000).
- [10] Г.А. Малыгин. ЖТФ **79**, 12, 60 (2009).
- [11] A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner. Phys. Rev. B **54**, 15045 (1996).
- [12] S.A. Wen, A.G. Khachaturyan, J.W. Morris. Met. Trans. A **12**, 581 (1988).

Редактор Ю.Э. Кутаев