

05

## Межфазные напряжения и аномальный вид кривых псевдоупругой деформации в кристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ , деформированных сжатием в направлении оси $[011]_A$

© Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, В.М. Крымов, С.А. Пульнев, С.И. Степанов

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

Поступило в Редакцию 6 октября 2018 г.  
В окончательной редакции 6 октября 2018 г.  
Принято к публикации 14 ноября 2018 г.

Проведены экспериментальное и теоретическое исследования аномального вида диаграмм сжатия и кривых восстановления деформации памяти формы в кристаллах сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ , деформированного одноосным сжатием в диапазоне температур 200–350 К вдоль кристаллографического направления  $[011]_A$  (А-аустенит). Обнаружено, что в исследованном температурном диапазоне все диаграммы сжатия имеют аномальные участки плавного и резкого спада деформирующих напряжений. Показано, что плавные спады напряжения связаны с особенностями протекания мартенситной реакции  $L_2 \rightarrow 14M$ , а резкие — с нестабильностью мартенситных реакций  $14M \rightarrow L_0$  и  $L_2 \rightarrow L_0$ . Возможным источником нестабильности реакций являются межфазные напряжения на границах мартенситных и аустенитных фаз (ламелей) из-за разницы модулей упругости контактирующих фаз. Величина этих напряжений существенна в случае  $14M \rightarrow L_0$  и  $L_2 \rightarrow L_0$  переходов, что вызывает резкий спад деформирующего напряжения, а восстановление деформации памяти формы имеет взрывообразный характер. Установлено, что вклад межфазных напряжений в свободную энергию мартенситного перехода мал по сравнению с диссипативным (энтропийным) в нее вкладом, но межфазные напряжения выше некоторой пороговой величины оказывают сильное влияние на кинетику переходов и определяют тем самым резко аномальный характер кривых псевдоупругой деформации и взрывообразное восстановление деформации памяти формы.

DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47634.356-18

### Введение

После обнаружения в кристаллах ферромагнитного сплава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  эффекта магнитной памяти формы [1] сплавы этого типа неизменно привлекали внимание исследователей [2–4]. Они вызвали интерес не только в качестве объектов академического, фундаментального исследования, но и как перспективные материалы для создания быстродействующих технических устройств, использующих эффект магнитной памяти формы. Проведенные в последнее время эксперименты по деформированию многокомпонентного сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  выявили ряд новых явлений, не привлекавших до сих пор внимание исследователей [5–8]. Это — аномальный вид кривых псевдоупругой деформации кристаллов сплава при одноосном их сжатии в направлении кристаллографической оси  $[011]_A$ . Как установлено в [5], кривые псевдоупругой деформации этого сплава содержат два значительных спада деформирующего напряжения: плавное (практически от начала деформации) и резкое в конце диаграммы сжатия. Поскольку при сжатии кристалла  $\text{Ni-Fe-Ga-Co}$  в направлении оси  $[001]_A$  диаграммы сжатия имеют обычный монотонно восходящий вид [5,6], то наличие аномальных спадов напряжения при сжатии его в направлении оси  $[011]_A$  свидетельствуют о существовании в кристалле анизотропии деформационных

свойств. Надо отметить также, что такие аномалии на диаграммах деформирования наблюдались и на других кристаллах с эффектом памяти формы (ЭПФ). Они обнаружены, например, при сжатии монокристаллов сплава  $\text{Cu-Al-Ni}$  вдоль направления  $[001]$  [9–11]. Возврат этой деформации при обратном мартенситном превращении происходит также необычно, он протекает в сверхзукном температурном интервале (порядка  $\sim 10^{-3}$  К) [5,6,12].

Наглядно это проявляется в том, что свободно стоящий на твердой опоре и нагреваемый с постоянной скоростью кристалл вследствие реакции опоры подскакивает над ней на высоту порядка 20 м при скорости отрыва кристалла от опоры более 20 м/с. Скорость же восстановления формы кристалла, деформированного в направлении оси  $[001]_A$ , не превышает  $20 \mu\text{m/s}$  и развивается в интервале температур порядка 4 К. Исследование путем задания частичных деформаций памяти формы показало [12], что взрывообразное восстановление памяти формы в кристаллах сплава связано со вторым (резким) снижением напряжения на диаграмме сжатия этого кристалла в направлении оси  $[011]_A$ . Эти особенности кристаллов сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  рассматриваются в работах [7,8].

Имеющиеся сейчас данные о деформации сжатием близкого по составу сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  показывают [13,14], что его диаграмма деформации вдоль на-

правления  $[011]_A$  имеет нормальный вид. В направлении оси  $[001]_A$  диаграммы сжатия тройного и четырехкомпонентного сплавов ведут себя аналогично, являются одностадийными, т.е. имеют типичный для диаграмм  $\sigma$ – $\epsilon$  вид с плавно нарастающим деформирующим напряжением  $\sigma$  [5,6,14]. В [7] было сделано предположение, что возникновение двух спадов напряжения на кривых псевдоупругой деформации сплава Ni–Fe–Ga–Co, деформированного сжатием вдоль  $[011]_A$ , и взрывоподобный характер восстановления деформации ПФ в этом сплаве связаны с тем, что наличие 6 at.% Co в сплаве приводит к сильному росту уровня межфазных напряжений, и вызывает нестабильность мартенситных переходов: ГЦК аустенит  $L2_1 \rightarrow$  модулированный (двойникованный)  $14M$  мартенсит  $\rightarrow$  тетрагональный  $Ll_0$  мартенсит.

Целью настоящей работы является детальное исследование аномалий кривых псевдоупругой деформации и последующего высокоскоростного (взрывного) восстановления деформации памяти формы в кристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ , в диапазоне температур от 200 до 350 К. До сих пор эти эффекты не изучались в столь широком интервале температур, не определялся экспериментально уровень межфазных напряжений в исследуемом сплаве и его влияние на кинетику и энергетику деформации сплава. Теоретической основой анализа наблюдаемых деформационных аномалий служит теория размытых мартенситных переходов [15,16].

## 1. Методика и результаты эксперимента

Образцы монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  размером  $4 \times 4 \times 9$  mm с ориентацией  $[011]$  в аустенитной фазе вырезались на электроискровом станке, выдерживались при температуре 1423 К в течение 1 h в откачанных кварцевых ампулах и закаливались в воду. Для определения фазового состояния исходных закаленных кристаллов использовался дифференциальный калориметр Mettler-DSC822e при скорости сканирования температуры 10 К/min.

Сжатие кристалла осуществлялось на испытательной машине Instron 1342 со скоростью деформации  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  при 8 различных температурах в диапазоне 200–350 К. После разгрузки кристаллы помещались в специальную установку для измерения скорости возврата деформации памяти формы [17,18], где нагревались с постоянной скоростью 1–2 К/min. Скорость восстановления формы кристалла  $V$  в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  m/s определялась с помощью лазерного интерферометра; при более высоких скоростях использовалась видеосъемка. Ее цель состояла в оценке температуры, когда восстановление формы кристалла приобретает нестабильный, взрывообразный характер. И кристалл вследствие реакции опоры подскакивает над ней. Чтобы скорости отрыва кристалла от опоры находились в пределах временного и пространственного разрешения видеокамеры,

Параметры мартенситных переходов в сплаве  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  согласно данным ДСК

Параметры	$L2_1 \rightarrow 14M$	$14M \rightarrow Ll_0$
$q$ , J/g	$3.02^*/-2.59^{**}$	$1.67^*/-1.97^{**}$
$T_c$ , К	$307^*/312^{**}$	$268^*/284^{**}$
$M_s$ , К	322	278
$M_f$ , К	299	262
$A_s$ , К	309	277
$A_f$ , К	336	293

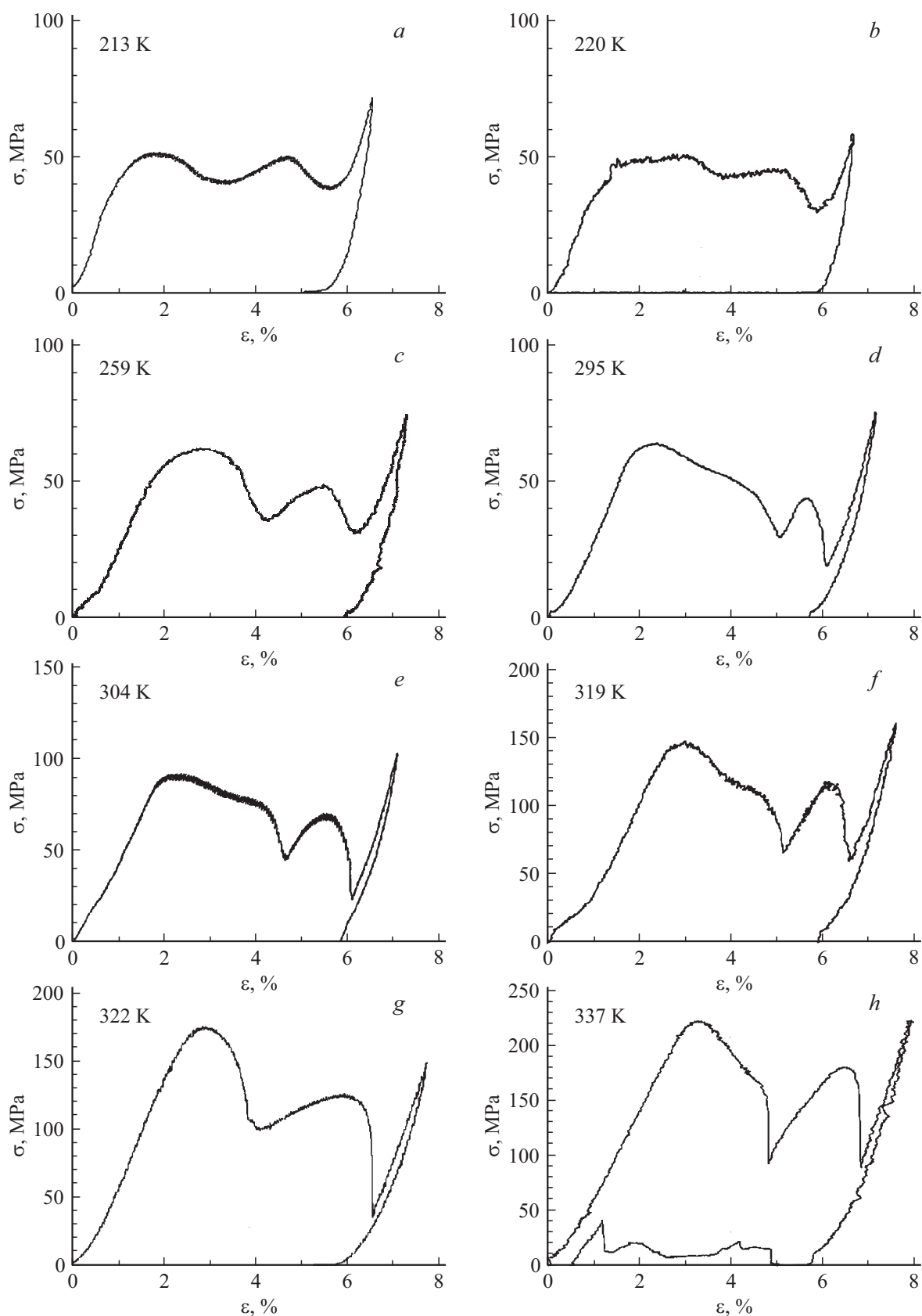
Примечание: \* — охлаждение, \*\* — нагрев.

нагреваемый образец нагружался дополнительным грузом массой 690 g. Скорость отрыва кристалла от опоры рассчитывалась по данным видеонаблюдения, которое фиксировало высоту максимального подъема образца с грузом  $H$ . Скорость отрыва связки образец–груз от опоры  $V'_0$  определялась по максимальной высоте ее подъема  $V'_0 = (2gH)^{1/2}$ . Скорость, которую имел бы образец без груза, рассчитывалась, согласно формуле  $V_0 = (1 + M/m)^{1/2}V'_0$ , где  $m = 1.0$  g — масса кристалла,  $M$  — масса дополнительного груза. При расчете  $V_0$  предполагалось, что весь объем кристалла охвачен взрывным мартенситным превращением.

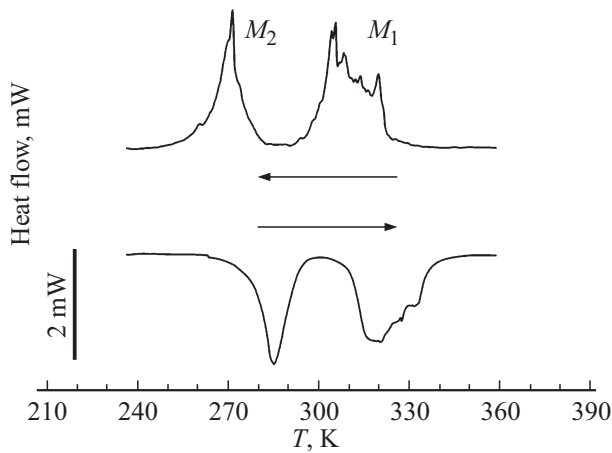
### 1.1. Диаграммы сжатия

На рис. 1 приведены диаграммы сжатия кристаллов сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  в направлении оси  $[011]_A$  при 8 температурах в диапазоне 200–350 К. Их необычный вид состоит в том, что они содержат два спада деформирующего напряжения: плавный — в интервале деформаций 2–4% и резкий — в интервале деформаций 4–6%, а также участок упругого роста напряжения между ними. Как уже было сказано выше, диаграммы сжатия кристаллов этого сплава в направлении  $[001]_A$  имеют обычный монотонно восходящий с деформацией вид и одностадийный характер [5,6]. В отсутствие Co диаграммы сжатия кристаллов тройного сплава  $Ni_{54}Fe_{18}Ga_{27}$  в направлениях  $[001]$  и  $[011]$ , согласно [13,14], также имеют обычный восходящий вид. Они являются одностадийными при деформации вдоль направления  $[001]$  и двухстадийными при деформировании вдоль направления  $[011]$ .

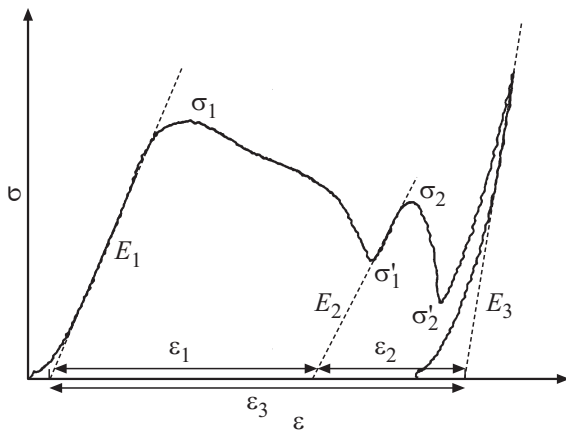
О двухстадийном характере прямого и обратного мартенситных переходов в сплаве  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  свидетельствуют калориметрические данные на рис. 2. Относительно широкий пик  $M_1$  при охлаждении можно идентифицировать как  $L2_1 \rightarrow 14M$  переход, а более узкий  $M_2$  — как  $14M \rightarrow Ll_0$  переход, где  $14M$  — двойникованный, а  $Ll_0$  — раздвойникованный тетрагональный мартенсит. При нагреве имеет место обратная последовательность превращений. Окончательным результатом ее является переход тетрагонального мартенсита в ГЦК аустенит. В таблице приведены значения теплот  $q$  и температур прямых  $M_{s,f}$  и обратных  $A_{s,f}$  переходов,



**Рис. 1.** Диаграммы сжатия образцов монокристалла сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  в направлении кристаллографической оси  $[011]_A$  при температурах 213–337 К.



**Рис. 2.** Калориметрические кривые кристаллов сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при прямом и обратном мартенситных переходах.

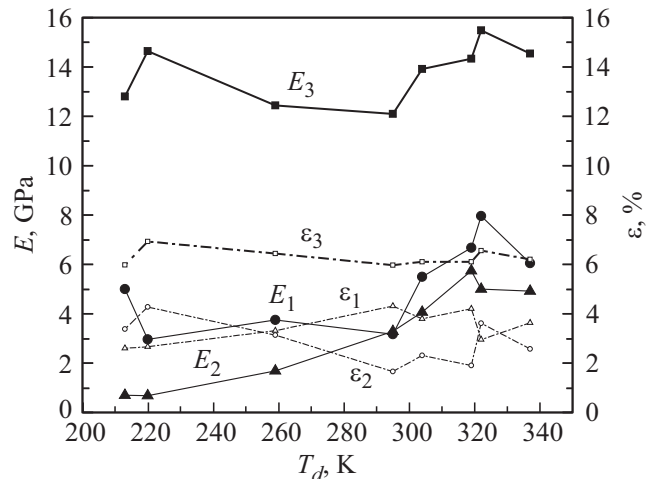


**Рис. 3.** Схема расчета упругих модулей упругости  $E_{ui}$ , экстремальных напряжений  $\sigma_{ui}$  и  $\sigma'_{i'}$  и деформаций  $\varepsilon_i$  на диаграммах  $\sigma-\varepsilon$ , показанных на рис. 1.

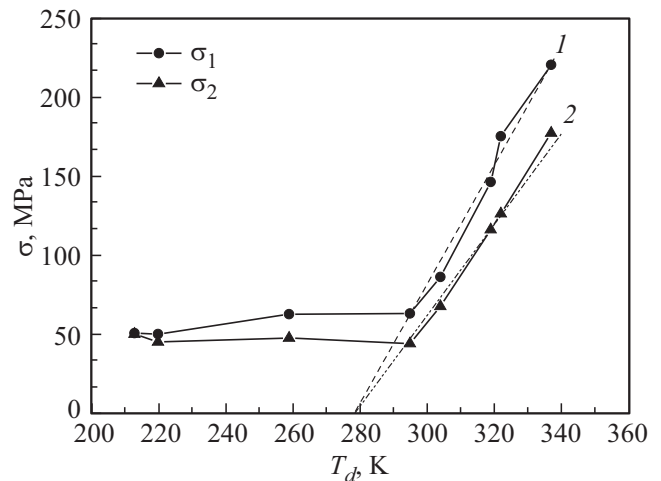
а также значения характеристических температур  $T_c$ , отвечающих максимумам кривых выделения и поглощения тепла кристаллом в процессе фазовых переходов. При охлаждении суммарная теплота двухстадийного мартенситного перехода равна  $4.69 \text{ J/g}$ ; при нагреве она составляет  $4.56 \text{ J/g}$ , что говорит о хорошей обратимости рассматриваемого мартенситного превращения.

Для анализа экспериментальных диаграмм на рис. 1 были выбраны следующие характерные параметры кривых  $\sigma-\varepsilon$ , обозначенные схематично на рис. 3. Это — локальные максимумы  $\sigma_i$  и минимумы  $\sigma'_{i'}$  напряжения, величина деформации характерных участков падения напряжений  $\varepsilon_i$  и модули упругости  $E_i$ . На рис. 4 показана зависимость модулей на характерных участках диаграмм от температуры сжатия кристалла  $T_d$ . Модуль  $E_1$  в температурном интервале до  $\approx 295 \text{ K}$  имеет среднюю величину порядка  $3.2 \text{ GPa}$  и соответствует процессу гомогенизации вариантов 14M мартенсита, а после  $295 \text{ K}$  — модулю упругости его гомогенизированного

варианта  $E_{14M} \approx 6 \text{ GPa}$ . Модуль  $E_2$  (сплошные треугольники) после  $295 \text{ K}$  также стремится к этому значению. Модуль упругости при разгрузке  $E_3$  (сплошные квадратики) характеризует упругость тетрагонального  $\text{Ll}_0$  мартенсита,  $E_{\text{Ll}_0} \approx 14 \text{ GPa}$  и практически не зависит от температуры сжатия кристалла. На рис. 4 показаны также зависимости деформаций  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , соответствующих первой и второй стадиям псевдоупругой деформации сплава, а также его деформация при разгрузке  $\varepsilon_3 \approx 6.2\%$  от температуры  $T_d$ . Видно, что деформация  $\varepsilon_3$  практически не зависит от температуры сжатия, в то время как деформация на первой стадии (темные кружки) увеличивается с ростом температуры. После  $295 \text{ K}$  она приближается к значению  $\approx 4\%$ , а деформация на второй стадии (треугольники), наоборот, снижается от этого значения и стремится к значению  $\approx 2\%$ .



**Рис. 4.** Зависимость модулей упругости на трех участках диаграммы  $\sigma-\varepsilon$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  и деформаций  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  от температуры  $T_d$  деформации сжатия кристаллов.



**Рис. 5.** Зависимость локальных максимумов напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  от температуры деформации сжатия  $T_d$  кристаллов.

На рис. 5 приведены температурные зависимости напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , соответствующих максимальным напряжениям на первой (темные кружки) и второй (треугольники) стадиях диаграмм сжатия на рис. 1. До температуры 295 К эти зависимости малы, а после нее существенно возрастают. Для напряжения  $\sigma_1$  наклон штриховой кривой 1 соответствует коэффициенту Клаузиуса–Клапейрона  $d\sigma/dT = 4$  МПа/К, а для напряжения  $\sigma_2$  — коэффициенту 3.3 МПа/К. Согласно [14], в кристаллах тройного сплава  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  величина коэффициента 4 МПа/К соответствует реакции образования 14М мартенсита при сжатии образцов этого сплава в направлении оси [011] при температурах выше 295 К, а коэффициент 2.6 МПа/К при температурах выше 317 К соответствует мартенситной реакции  $L2_1 \rightarrow L1_0$ , т.е. прямому переходу аустенита в тетрагональный мартенсит. В случае сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  этот коэффициент, согласно штрихпунктирной прямой 2, имеет более высокое значение, 3.3 МПа/К.

Если предполагать, что спады напряжения на кривых псевдоупругой деформации на рис. 1 обусловлены релаксацией межфазных напряжений [7], то их величину можно в первом приближении оценить как разность напряжений  $\sigma_1 - \sigma'_1$  и  $\sigma_2 - \sigma'_2$  соответственно на первой и второй стадиях кривых псевдоупругой деформации (схема на рис. 3). Зависимость этих разностей от температуры сжатия кристалла показана на рис. 6. Из него видно, что указанные разности до температуры 295 К относительно малы. Выше этой температуры они сильно возрастают, и после 317 К стабилизируются на уровне  $\approx 90$  МПа. Температуры 295 и 317 К, согласно [14], соответствует началу соответственно двойникования мартенсита  $L1_0$  и прямого перехода аустенита в  $L1_0$  мартенсит в кристаллах сплава Ni–Fe–Ga при сжатии его в направлении оси  $[110]_A$ . Низкий уровень межфазных напряжений до температуры 295 К обусловлен, очевидно, их малой

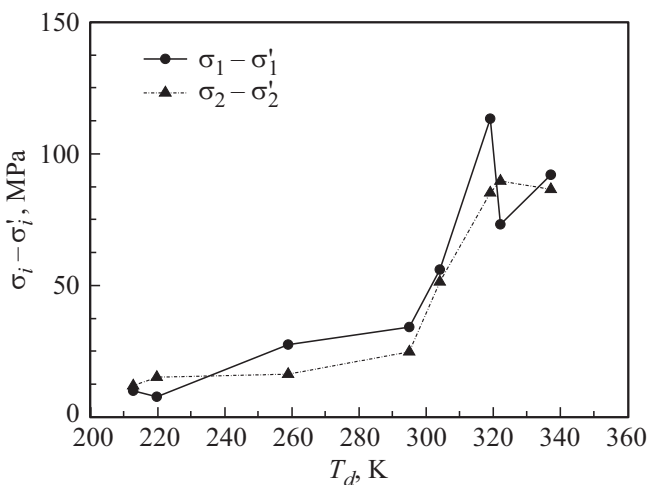


Рис. 6. Зависимость разницы напряжений, отвечающих максимумам и минимумам на кривых сжатия кристаллов, от температуры  $T_d$  деформации сжатия согласно схеме на рис. 3.

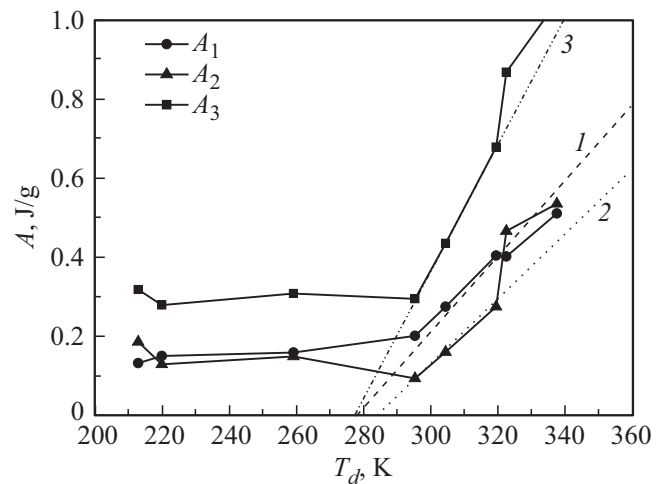
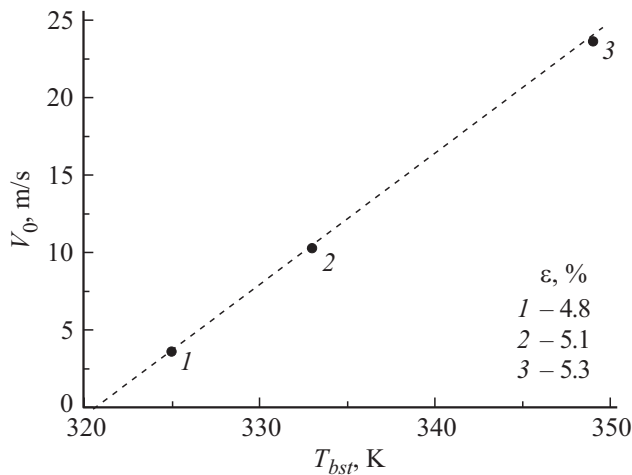


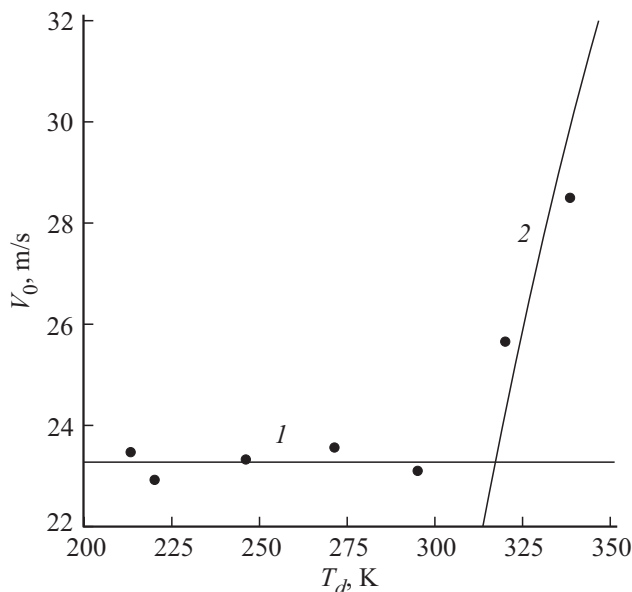
Рис. 7. Зависимость работы сжатия кристаллов сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  на первой ( $A_1$ ) и второй ( $A_2$ ) стадиях кривых ПД и их суммы от температуры  $T_d$  сжатия кристалла.

величиной при  $L2_1-14M$  переходе. При температуре выше 295 К в результате двойникования  $L1_0$  мартенсит становится гетерофазным, что повышает в нем уровень межфазных напряжений. При прямом переходе аустенита в  $L1_0$  мартенсит, начиная с температуры 317 К, величина межфазных напряжений достигает максимума.

Представляет интерес проанализировать также энергетику этих переходов с ростом температуры сжатия кристаллов. На рис. 7 показаны результаты интегрирования по деформации  $\epsilon$  (рис. 1): всей диаграммы сжатия ( $A_3$ ) и отдельно — первой ( $A_1$ ) и второй ( $A_2$ ) ее стадий. Результаты интегрирования приведены в единицах J/g. Видно, что до температуры деформирования 295 К затрачиваемая на деформацию сплава работа практически не зависит от температуры сжатия, а выше 295 К она быстро возрастает с этой температурой. Пунктиры 1, 2 и 3 на рис. 7 после температуры 295 К проведены согласно соотношениям  $A_i(T_d) = q_i(T_d - T_c)/T_c$ , где  $T_c \approx 280$  К. Стоящие перед скобками энергии  $q_i = 2.6, 2.33$  и  $4.6$  J/g соответственно. Эти значения следует сравнить с приведенными в таблице значениями энергий  $q$ , полученными из обработки данных калориметрического исследования этого сплава. Значение энергии (энтальпии) полного  $L2_1 \rightarrow 14M \rightarrow L1_0$  мартенситного перехода под напряжением 4.6 J/g согласуется с суммарной удельной энергией  $q = q_{14m} + q_{L1_0} = 4.56-4.69$  J/g прямого и обратного переходов (см. таблицу). Температуры 277 и 283/284 К (экстрополяция пунктиров к оси температур) соответствуют приведенным в таблице характерным температурам прямого и обратного  $14M \rightarrow L1_0$  переходов. Что касается работ  $A_1$  и  $A_2$ , затрачиваемых на образование 14М мартенсита в диапазоне температур до 295 К, они практически равны усредненному значению 0.19 J/g.



**Рис. 8.** Параметрические зависимости относительной скорости отрыва кристалла от опоры в диапазоне температур 270–330 К для трех значений относительной величины межфазных напряжений  $a = \sigma_e/\sigma_m$ :  $a = 0$  (1), 0.17 (2) и 0.4 (3). Масштаб относительных скоростей отрыва кристалла от опоры для кривых 1 и 2 увеличен в 10 раз.



**Рис. 9.** Зависимость начальной скорости отрыва кристалла сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  от опоры от температуры взрывообразного мартенситного перехода  $T_{bst}$  для трех значений деформации сжатия (врезка на рисунке), отвечающих второй стадии кривой ПД сплава при  $T_d = 293$  К.

## 1.2. Взрывообразное восстановление формы кристалла

Опыты по заданию частичных деформаций памяти формы при комнатной температуре показали [12], что эффект взрывообразной реализации деформации ПФ в кристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ , деформированных сжатием в направлении оси  $[011]_A$ , имеет место только после задания деформаций, соответствующих второму спа-

ду напряжения на кривых псевдоупругой деформации. На рис. 8 показана зависимость начальной скорости  $V_0$  подъема кристалла над опорой от температуры  $T_{bst}$ , при которой при нагреве происходило взрывное восстановление деформации памяти формы. Образец деформировался до трех значений частичной деформации ПФ, указанных на врезке рисунка. При частичных деформациях (меньше 4.8%) движение образца при отскоке от опоры было нечетко выражено, наблюдалось его дрожание на опоре, связанное с последовательными малыми шагами восстановления деформации ПФ.

В настоящей работе эффект взрывообразного восстановления деформации ПФ в кристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  исследован в широком диапазоне температур предварительного сжатия кристалла  $T_d$ . На рис. 9 показана зависимость скорости отрыва кристалла от твердой опоры от этой температуры. Из приведенных данных видно, что взрывообразное восстановление формы кристалла имеет место при всех исследованных температурах ее задания. При этом вплоть до температуры 295 К скорость отрыва практически не зависит от температуры  $T_d$  (кривая 1), а после этой температуры она начинает заметно увеличиваться с ростом температуры (кривая 2).

## 2. Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты экспериментов по деформации сжатием кристаллов сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  в направлении оси  $[011]_A$  и взрывообразном восстановлении в них деформации ПФ свидетельствуют о необычном характере развития мартенситных переходов в исследуемых кристаллах. В [7] было сделано предположение, что причиной необычного вида кривых ПД сплава, легированного 6 at.% Co, являются межфазные напряжения. Величина их существенным образом зависит от ориентации кристалла относительно направления оси его сжатия, а также от вида мартенситной реакции. Межфазные напряжения больше для мартенситных реакций  $14M \rightarrow L1_0$  и  $L2_1 \rightarrow L1_0$  и заметно меньше для реакции  $L2_1 \rightarrow 14M$ , двойникование заметно снижает их величину в 14M мартенсите.

Имеющиеся сейчас данные по влиянию концентрации атомов Co выше 3 at.% на параметры мартенситных переходов в кристаллах сплава Ni–Fe–Ga–Co сводятся к следующему. Увеличение концентрации кобальта в сплаве путем замещения им атомов Ni или Fe вызывает сдвиг температур мартенситных переходов в сторону их повышения [4], а также приводит к росту температуры Кюри и магнитной анизотропии сплава [2]. Кобальт, как сейчас установлено, приводит также к возникновению деформационной анизотропии при сжатии кристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  вдоль  $[001]$  и  $[011]$  [5], что не наблюдается в сплаве  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  [13,14]. Согласно [2–4], атомы Co вызывают увеличение тетрагональности решетки, что сопровождается ее дополнительными структурными деформациями и, следовательно, возникновением в сплаве межфазных напряжений.

Согласно теории размытых мартенситных переходов (РМП), при одностадийном мартенситном превращении относительный объем кристалла  $\varphi_M$ , занятый мартенситом, изменяется с температурой  $T$  и напряжением  $\sigma$  в соответствии с соотношением

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

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

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

где  $q$  — теплота перехода,  $\varepsilon_m$  — деформация решетки при ее структурной перестройке,  $T_c$  — характеристическая температура превращения,  $k$  — постоянная Больцмана,  $W_{el} = \sigma_e \varepsilon_M(\varphi_M)$  — связанная с переходом межфазная упругая энергия,

$$\varepsilon_M(\varphi_M) = \varepsilon_m \varphi_M (1 - \varphi_M), \quad (1в)$$

где  $\varepsilon_M$  — межфазные деформации,  $\sigma_e$  — межфазное напряжение,  $\varepsilon_m$  — деформация мартенситного превращения. Уравнения (1a)–(1в) описывают равновесие аустенитной и мартенситной фаз в кристалле в зависимости от температуры, напряжения и величины межфазных напряжений. Из уравнения (1в) следует, что в однофазных состояниях  $\varphi_M = 0$  (аустенит) и  $\varphi_M = 1$  (мартенсит) межфазные деформации и межфазная энергия

$$W_{el}(\varphi_M) = \sigma_e \varepsilon_m \varphi_M (1 - \varphi_M) \quad (2)$$

обращаются в нуль, а при  $\varphi_M = 1/2$  достигают максимума. Величина межфазных напряжений  $\sigma_e$  зависит от предположений об их источнике. Это может быть разница модулей упругости аустенитной и мартенситной фаз в виде  $\sigma_e = (E_M - E_A) \varepsilon_m$  [12] или в виде разницы упругих энергий фаз  $W_{el} = [(E_M - E_A)/2E_M E_A] \sigma^2$ , где  $\sigma$  — приложенное к кристаллу напряжение [13]. В первом случае предполагается, что межфазные напряжения существуют и в отсутствие внешнего по отношению к кристаллу напряжения, во втором, что они им генерируются. В настоящей работе мы ограничимся первым предположением.

Подставляя (2) в (1б), а (1б) в (1a) и разрешая последнее уравнение относительно напряжения  $\sigma$ , получаем его зависимость от температуры, межфазных напряжений и величины мартенситной деформации кристалла  $\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M$ :

$$\sigma = \sigma_m \left[ \frac{T - T_c}{T_c} - a \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right) + \frac{kT}{\omega q} \ln \left( \frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m} \right) \right], \quad (3a)$$

где  $\sigma_m = q/\varepsilon_m$ ,  $a = \sigma_e/\sigma_m$ . Из уравнения (3a) следует, что при некоторой величине параметра  $a$ , определя-

ющего относительную величину межфазных напряжений  $\sigma_e$ , коэффициент мартенситного упрочнения кристалла  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ :

$$\theta = \left( \frac{kT}{\omega \varepsilon_m^2} \right) \frac{1}{(1 - \varepsilon/\varepsilon_m) \varepsilon/\varepsilon_m} - \sigma_e (1 - 2\varepsilon/\varepsilon_m) \quad (3б)$$

может стать отрицательным, т.е. на диаграмме сжатия появляется участок падения напряжения.

Работа внешней силы  $A$ , затрачиваемая на сжатие кристалла от нуля до предельной мартенситной деформации  $\varepsilon_m$ , согласно (3a), равна

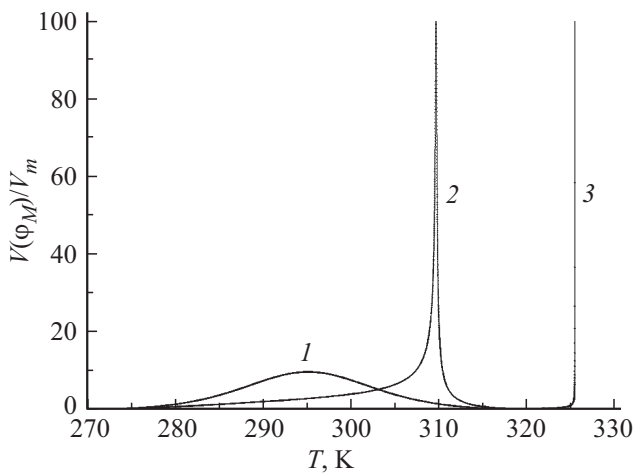
$$A(T, \sigma_e) = \int_0^{\varepsilon_m} \sigma d\varepsilon = q \frac{T - T_c}{T_c} - \frac{1}{6} \sigma_e \varepsilon_m. \quad (4)$$

Она состоит из двух частей: диссипативной и упругой, связанной с межфазными напряжениями  $\sigma_e$ . Межфазные напряжения, согласно уравнению (4), уменьшают работу, затрачиваемую на деформирование кристалла на величину  $A_e = \sigma_e \varepsilon_m/6$ . Диссипативная часть работы не зависит от ориентации кристалла и определяется температурой и теплотой мартенситного перехода на единицу массы кристалла. Согласно приведенным на рис. 7 данным, при 288 К межфазные напряжения в исследуемом сплаве составляют примерно 30 МПа, а деформация мартенситного перехода  $\varepsilon_m = \varepsilon_2 \approx 2\%$  (рис. 4). Подставляя эти значения в соотношение  $A_e = \sigma_e \varepsilon_m/6$  и учитывая, что в данном сплаве при его удельной плотности  $\approx 9 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$  единица удельной работы  $\text{J/g}$  эквивалентна  $9 \text{ J/m}^3$ , т.е. 9 МПа, получаем оценку вклада межфазных напряжений  $A_e$  в полную работу сжатия кристалла рассматриваемого сплава порядка 0.01  $\text{J/g}$ . Согласно данным на рис. 7, при комнатной температуре работа, затраченная на его сжатие, составляет  $A_2 \approx 0.2 \text{ J/g}$ , т.е. она на порядок больше. Отсутствие заметного влияния межфазных напряжений на энергетику мартенситной деформации означает, что межфазные напряжения влияют в основном на кинетику мартенситного перехода, в результате чего на диаграммах сжатия кристалла с ЭПФ появляются области аномального падения деформирующего напряжения (рис. 1).

Об этом свидетельствует и аномальный, взрывообразный характер восстановления формы кристалла при его нагреве после деформации сжатия. В процессе нагрева высота свободно стоящего на твердой опоре и деформированного сжатием кристалла увеличивается в соответствии с соотношением  $h = (1 - \varepsilon_m \varphi_M) h_0$  по мере перехода мартенсита в аустенит, где  $h_0$  — исходная до сжатия высота кристалла. Скорость восстановления формы кристалл при нагреве его с постоянной скоростью  $\dot{T}$ :

$$V = dh/dt = h_0 d(\varepsilon_m \varphi_M) dt = h_0 \varepsilon_m \dot{T} d\varphi_M/dT, \quad (5a)$$

определяется скоростью мартенситного превращения  $T d\varphi_M/dT$ . Дифференцируя соотношение (1a) по температуре и  $\sigma = 0$  и принимая во внимание наличие упругих межфазных напряжений, получаем зависимость



**Рис. 10.** Зависимость скорости отрыва кристалла от опоры от температуры сжатия кристалл  $T_d$  при полной деформации памяти формы: кружки — экспериментальные данные, кривые 1 и 2 — согласно расчету.

скорости восстановления формы (высоты) кристалла от температуры

$$V(\varphi) = V_m \frac{4\varphi(1-\varphi)}{1 - a\bar{\omega}\varphi(1-\varphi)(1-2\varphi)}, \quad V_m = \frac{\bar{\omega}\varepsilon_m h_0}{4T_c} \dot{T}, \quad (56)$$

где  $\bar{\omega} = \omega q/kT$ ,  $a\bar{\omega} = \sigma_e \varepsilon_m \omega/kT_c$ ,  $V_m \approx 20 \mu\text{m/s}$  — максимальная скорость восстановления формы кристалла при  $\varphi = 1/2$  и стабильном характере перехода [5], т.е. в отсутствие межфазных напряжений ( $a = 0$ ). На рис. 10 кривые демонстрируют зависимости относительной скорости восстановления формы кристалла  $V(\varphi)/V_m$  от температуры

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

для трех значений параметра  $a = \sigma_e/\sigma_m$  соответственно  $a = 0$  (1), 0.17 (2) и 0.4 (3) и  $T_c = 295 \text{ K}$ ,  $\bar{\omega} = 60$ . Температура, согласно (3), параметрически связана при  $\sigma = 0$  через  $\varphi$  с соотношением (56). При отсутствии межфазных напряжений знаменатель формулы (56) не зависит от температуры  $T(\varphi)$ . При значении параметра  $a = 0.17$  он обращается в нуль при температуре 310 K, а скорость восстановления формы кристалла — в математическую бесконечность (рис. 10, кривая 2). Это означает, что мартенситный переход теряет при температуре 310 K стабильность. При значении параметра  $a$  больше 0.17 нестабильность проявляется при более высокой температуре (рис. 10, кривая 3). С ростом температуры потери мартенситным переходом стабильности  $T_{bst} = T(\varphi_{bst})$ , скорость  $V_0$  отрыва кристалла от опоры возрастает (рис. 8).

Согласно данным на рис. 7 (кривые 1 и 2), при комнатной температуре работа сжатия кристалла массой 1.0 г составляет  $W \approx 0.2 \text{ J}$ . Считая, что эта запасенная

энергия переходит при обратном мартенситном превращении в кинетическую энергию подскока кристалла при отрыве его от опоры  $1/2 m V_0^2$ , получаем оценку начальной скорости подскока  $V_0 = (2W/m)^{1/2} = (2A)^{1/2}$ , где  $A$  — энергия, отнесенная к единице массы кристалла. Учитывая, далее, что  $1 \text{ J/g}$  эквивалентен  $10^3 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , энергии  $A = 0.2 \text{ J/g}$  достаточно, чтобы придать кристаллу начальную скорость  $20 \text{ m/s}$  и поднять его на высоту  $H = V_0^2/2g = A/g \approx 20 \text{ m}$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести. На рис. 9 кривая 1 демонстрирует расчетную зависимость скорости  $V_0$  от температуры сжатия кристалла  $T_d$  не выше 295 K, когда энергия  $A$ , согласно данным на рис. 7, практически не зависит от температуры сжатия кристалла. Кривая 2 на рис. 9 демонстрирует зависимость скорости  $V_0 = (2A_2(T_d))^{1/2}$  при аппроксимации энергии  $A_2$  уравнением  $A_2(T_d) = 2.33(T_d/284 - 1)$  (рис. 7, кривая 2).

## Выводы

На основании анализа роли межфазных напряжений в возникновении аномального вида кривых псевдоупругой деформации и кривых восстановления деформации памяти формы в кристаллах сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  можно сделать следующие выводы:

1. Рассматриваемые аномалии наблюдаются в широком диапазоне температур в виде возникновения значительных спадов напряжения на кривых ПД и последующего взрывообразного характера восстановления деформации ПФ у деформированных сжатием вдоль оси  $[011]_A$  кристаллов этого сплава.
2. Наиболее вероятной причиной этих аномалий являются межфазные напряжения, возникающие из-за разницы модулей упругости мартенситной и аустенитной фаз.
3. Величина межфазных напряжений относительно мала при мартенситном переходе  $L2_1 \rightarrow 14M$  и велика при  $14M \rightarrow L1_0$  и  $L2_1 \rightarrow L1_0$  переходах.
4. Межфазные напряжения оказывают незначительное влияние на энергетику мартенситных превращений, но значительное — на их кинетику. В результате мартенситные превращения приобретают нестабильный характер, что определяет аномальный вид кривых псевдоупругой деформации и взрывообразный характер восстановления деформации памяти формы.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-00129.

## Список литературы

- [1] Ullakko K., Xuang J.K., Kantner C., O'Handley R.C., Kokorin V.V. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. N 13. P. 1966–1968.
- [2] Morito H., Oikawa K., Fujita A., Ishida K., Fukamichi K., Kainuma R. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. N 6. P. 062505.



- [3] Morito H., Fujita A., Oikawa K., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K., Takagi T. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 290–291. P. 850–853.
- [4] Zheng H., Xia M., Liu J., Huang Ya., Li J. // *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. N 19. P. 5125–5129.
- [5] Николаев В.И., Якушев П.Н., Малыгин Г.А., Пульнев С.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 19. С. 83–90. [Nikolaev V.I., Yakushev P.N., Malygin G.A., Pul'nev S.A. // *Techn. Phys. Lett.* 2010. Vol. 36. N 10. P. 914–917.]
- [6] Nikolaev V.I., Malygin G.A., Pulnev S.A., Yakushev P.N., Egorov V.M. // *Mater. Sci. Forum.* 2013. Vol. 738–739. P. 51.
- [7] Малыгин Г.А., Николаев В.И., Аверкин А.И., Зограф Г.П. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 12. С. 2400–2405. [Malygin G.A., Nikolaev V.I., Averkin A.I., Zograf A.P. // *Phys. Solid State.* 2016. Vol. 58. N 12. P. 2488–2493.]
- [8] Nikolaev V.I., Malygin G.A., Averkin A.I., Stepanov S.I., Zograf A.P. // *Mater. Today Proc.* 2017. Vol. 4. N 3. P. 4807–4813.
- [9] Picornell C., Pons J., Cesari E. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 378. N 1–2. P. 222–226.
- [10] Ibarra A., San Juan J., Vocanegra E.H., Nó M.L. // *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. N 14. P. 4789–4798.
- [11] Николаев В.И., Якушев П.Н., Малыгин Г.А., Аверкин А.И., Чикиряка А.В., Пульнев С.А. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 3. С. 57–63. [Nikolaev V.I., Yakushev P.N., Malygin G.A., Averkin A.I., Chikiryaka A.V., Pul'nev S.A. // *Techn. Phys. Lett.* 2014. Vol. 40. N 2. P. 123–125.]
- [12] Николаев В.И., Якушев П.Н., Малыгин Г.А., Аверкин А.И., Пульнев С.А., Зограф Г.П., Кустов С.Б., Чумляков А.И. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 8. С. 18–27. [Nikolaev V.I., Yakushev P.N., Malygin G.A., Averkin A.I., Pul'nev S.A., Zograf G.P., Kustov S.B., Chumlyakov Yu.I. // *Techn. Phys. Lett.* 2016. Vol. 42. N 4. P. 399–402.]
- [13] Ranchenko E., Chumlyakov Yu., Maier H.J., Timofeeva E., Karaman I. // *Intermetallics.* 2010. Vol. 18. N 12. P. 2458–2463.
- [14] Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Казанцева Е.Е., Чумляков А.И., Маier Н. // Изв. вузов. Сер. физ. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 116–118.
- [15] Малыгин Г.А. // УФН. 2001. Т. 171. Вып. 2. С. 187–212. [Malygin G.A. // *Physics-Uspexhi.* 2001. Vol. 44. N 2. P. 173.]
- [16] Малыгин Г.А. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 7. С. 1286–1291. [Malygin G.A. // *Phys. Solid State.* 2001. Vol. 43. N 7. P. 1339–1344.]
- [17] Yakushev P.N. // *Opt. Memory Neural Netw.* 2004. Vol. 18. P. 222.
- [18] Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Смолянский А.С., Шведов А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. Вып. 10. С. 1517–1520. [Peschanskaya N.N., Shpeizman V.V., Yakushev P.N., Smolyanskii A.S., Shvedov A.S. // *Bulletin Rus. Academy of Sci.: Physics.* 2009. Vol. 73. N 10. P. 1427–1430.]