

07  
**Механизм влияния дисперсных наночастиц на параметры мартенситных переходов в сплавах с эффектом памяти формы**

© Г.А. Малыгин

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

Поступила в Редакцию 1 июля 2019 г.  
В окончательной редакции 1 июля 2019 г.  
Принята к публикации 2 июля 2019 г.

В рамках теории размытых мартенситных переходов, базирующейся на термодинамических и кинетических уравнениях и соотношениях, анализируется механизм влияния дисперсных наночастиц на параметры мартенситных переходов в сплавах с ЭПФ. В качестве объектов анализа выбраны сплав TiNi с вариацией размера частиц  $Ti_3Ni_4$  при постоянной их объемной концентрации, и сплав NiMnGaTb с частицами выделений Tb постоянного размера при вариации объемной концентрации выделений. Сведения об этих сплавах имеются в литературе. Анализ показал, что из-за когерентного характера связи частиц  $Ti_3Ni_4$  с матрицей температурная ширина  $R-19'$  перехода зависит от размера частиц  $d$ , как  $1/d$ , что подтверждает ранее установленную закономерность влияния внутренних локальных напряжений на этот параметр. Что касается сплава NiMnGaTb, то анализ показал, что из-за наличия внутренних локальных напряжений, связанных с частицами Tb, температурная ширина мартенситного перехода увеличивается линейно с ростом концентрации частиц в сплаве. Показано также существование критической величины концентрации частиц, выше которой температурная ширина перехода становится неопределенно большой, и мартенситное превращение в сплаве блокируется.

**Ключевые слова:** сплавы с ЭПФ, мартенситные переходы, дисперсные наночастицы, дислокации фазового превращения.

DOI: 10.21883/FIT.2019.11.48415.542

## 1. Введение

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) — перспективные материалы для применения в различных высокотехнологических областях науки и техники. Они являются в настоящее время предметом интенсивных исследований с целью улучшения их функциональных свойств. Эти свойства непосредственным образом связаны с параметрами протекающих в сплавах с ЭПФ термоупругих мартенситных переходов. Наиболее важными параметрами являются температура  $T_c$ , интервал  $\Delta T$  и гистерезис  $\Delta T_n$  перехода, а также величина деформации мартенситного превращения  $\epsilon_m$ . Согласно экспериментальным данным, рассматриваемые параметры чувствительны к структуре сплава не только на атомном уровне (содержанию и соотношению в сплаве компонентов), но и на мезо (микро и нано) уровне. Исследования показывают, что рассматриваемые параметры чувствительны к размеру кристалла сплава в целом, а в поли (микро и нано) кристаллическом материале — к размеру кристаллитов.

Другой важный фактор, влияющий на параметры мартенситных переходов в этих сплавах, это наличие в них дисперсных нано- и микрочастиц [1–6]. В сплаве TiNi — это частицы интерметаллида  $Ti_3Ni_4$  [2,3], в сплаве  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Tb_x$  — частицы выделений тербия [1], в компактированном после размола порошке

сплава Ti–Ni–Hf — частицы карбида HfC [5], а в сплаве Cu–Al–Ni — частицы двуокиси HfO<sub>2</sub> [6]. Влияние частиц, как показывают эксперименты, зависит от размера частиц, их объемной плотности, а также от наличия или отсутствия у частиц когерентной связи с матрицей. Поскольку частицы являются одновременно препятствиями для перемещения решеточных дислокаций, то их наличие в сплаве с ЭПФ расширяет рабочий диапазон напряжений использования сплава в различных силовых и сенсорных устройствах. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем данных по влиянию дисперсных нано и микрочастиц на параметры мартенситных переходов в сплавах с ЭПФ. Но их теоретическое осмысление не выходит за рамки качественного рассмотрения вопроса ввиду отсутствия структурно чувствительной на мезоуровне теории фазовых переходов первого рода, к которым относятся мартенситные переходы в рассматриваемых сплавах. Это не позволяет количественно установить явную зависимость параметров мартенситного перехода в каждом конкретном сплаве от размера и объемной плотности частиц и влияние на эти параметры когерентной связи частиц с матрицей или ее отсутствия.

Наиболее близкой к такой структурно чувствительной на мезоуровне теории мартенситных переходов в сплавах с ЭПФ является в настоящее время теория размытых мартенситных переходов (РМП) [7–9]. Она

уже использовалась для анализа размерных эффектов в этих сплавах и позволила установить явную зависимость параметров мартенситных переходов в ряде сплавов с ЭПФ от поперечного сечения кристалла  $D$ , а в поликристаллическом материале — от размера кристаллитов  $d$  в диапазоне размеров  $D$ ,  $d = 10\text{--}1000\text{ nm}$  [8,9]. В частности, анализ показал, что в отсутствие внутренних локальных микронапряжений зависимость температурного интервала (размытия) перехода  $\Delta T$  от размерных факторов  $D$  или  $d$  имеет вид  $\Delta T \sim 1/D^2$  или  $\Delta T \sim 1/d^2$ , а при наличии микронапряжений, соответственно, как  $\Delta T \sim 1/D$  или  $\Delta T \sim 1/d$ .

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы на основе теории РМП осуществить аналогичный анализ относительно влияния дисперсных нано и микрочастиц, их размера  $d$  и относительной объемной плотности  $f$ , а также когерентной связи с матрицей на параметры мартенситных переходов в сплавах  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Tb}_x$  [1] и  $\text{TiNi}$  [3]. Указанные сплавы интересны для анализа тем, что в [1] варьируется объемная плотность частиц  $\text{Tb}$  при постоянном их размере, а в [3], наоборот, варьируется размер частиц  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  при постоянной их концентрации.

## 2. Основные соотношения теории РМП

Теория размытых мартенситных переходов базируется как на термодинамических, так и на кинетических соотношениях. Основное термодинамическое соотношение в случае одностадийного мартенситного перехода имеет вид [7,8]

$$\varphi_M = \frac{1}{1 + \exp(\Delta U/k_B T)}, \quad \varphi_A = 1 - \varphi_M, \quad (1a)$$

где  $\varphi_M$  и  $\varphi_A$  — относительные объемные доли мартенсита и аустенита в сплаве,  $\Delta U = \omega(d, f)\Delta u$  — изменение свободной энергии сплава при образовании в нем элементарного объема новой фазы  $\omega_{d,f}$ , ограниченного (стесненного, constrained) структурными факторами  $d$  и  $f$ ,

$$\frac{1}{\omega(d, f)} = \frac{1}{\omega_0} + \frac{1}{\omega_{d,f}}, \quad (1b)$$

$\omega_0$  — элементарный объем превращения в отсутствие его пространственного стеснения (constraint) частицами,

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \varepsilon_m \sigma + W(\sigma_e), \quad (1c)$$

$\Delta u$  — объемная плотность свободной энергии мартенситного перехода,  $q$  — теплота перехода,  $T$  — температура,  $T_c$  — температура равенства объемов мартенситной и аустенитной фаз в сплаве,  $\varepsilon_m$  — деформация мартенситного превращения,  $\sigma$  — механическое напряжение, приложенное к кристаллу,  $W(\sigma_e) = \varepsilon_m \sigma_e$  энергия внутренних упругих напряжений  $\sigma_e$  из-за наличия когерентной связи частиц с решеткой кристалла,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Явная зависимость элементарного объема превращения  $\omega_{d,f}$  от размера частиц  $d$

и их относительной объемной плотности  $f = (\beta d/l_0)^3$  определяется соотношениями

$$\omega_{d,f} = l_p^2(d, f)a_0, \quad l_p = (l_0 - \beta d)^2/\beta d = \beta R(f)d, \quad (2a)$$

$$R(f) = \left( \frac{1 - f^{1/3}}{f^{1/3}} \right)^2, \quad (2a)$$

где  $l_p$  — расстояние свободного пробега дислокаций превращения до встречи их с частицами,  $\beta = (\pi\beta_0/4)^{1/3}$ ,  $\beta_0 = h/d = \text{const}$  — коэффициент формы частицы в виде диска высотой  $h$  и диаметром  $d \gg h$ ,  $a_0$  — расстояние между габитусными плоскостями в сплаве. Кроме препятствий для перемещения дислокаций фазового превращения, дисперсные частицы являются источником гетерогенного зарождения этих дислокаций. Согласно [9] при гетерогенном зарождении дислокаций превращения элементарный объем превращения  $\omega$  равен  $(\pi a^2/4\varepsilon_m)\beta d$ . В результате, для полного элементарного объема превращения получаем соотношение

$$\frac{1}{\omega(d, f)} = \frac{1}{\omega_0} \left[ 1 + \frac{\omega_0}{\omega_{d,f}} \right] = \frac{1}{\omega_0} \left[ 1 + \left( \frac{d_0}{\beta R(f)d} \right)^2 \right], \quad (2b)$$

где  $d_0 = \omega_0^{1/3} \sim d^{1/3}$ ,  $a$  — параметр решетки.

Кинетические соотношения для параметров мартенситного перехода находятся из решения кинетических уравнений для объемных долей мартенситной  $\varphi_M$  и аустенитной  $\varphi_A$  фаз [7,8]. В [8] приведено частное решение этих уравнений в случае равенства объемных долей мартенсита и аустенита (равенства размеров мартенситных и аустенитных ламелей) в кристалле сплава. Это решение определяет температуры  $T_c$ , соответственно, при прямом  $T_c^M$  и обратном  $T_c^A$  мартенситных переходах. В сплаве с дисперсными частицами указанные температуры следующим образом зависят от структурных факторов  $d$  и  $f$  (при напряжении  $\sigma = 0$  в (1c))

$$T_c^M = \left[ 1 - \frac{W(\sigma_e)}{q} + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln \left[ \frac{3}{2} k_0(d, f) - 1 \right] \right] T_{c0}, \quad (3a)$$

$$T_c^A = \left[ 1 + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln [3k_0(d, f) - 1] \right] T_{c0}. \quad (3b)$$

Разница между ними  $\Delta T = T_c^A - T_c^M$  — ширина (размытие) перехода по температуре,

$$\Delta T = \left[ \frac{W(\sigma_e)}{q} + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln \left( \frac{3k_0(d, f) - 1}{3k_0(d, f)/2 - 1} \right) \right] T_{c0}, \quad (3c)$$

$T_{c0}$  — температура равенства объема фаз в отсутствие внутренних напряжений и пространственного стеснения превращения,

$$k_0(d, f) = \left( \frac{l_p}{d_0} \right)^2 = \left( \frac{d}{d_0} \beta R(f) \right)^2, \quad (3d)$$

Соотношение (3d) — вклад кинетического фактора в структурный аспект мартенситного перехода. При записи уравнения (3b) учтено отсутствие в сплаве внутренних напряжений при обратном мартенситном переходе.

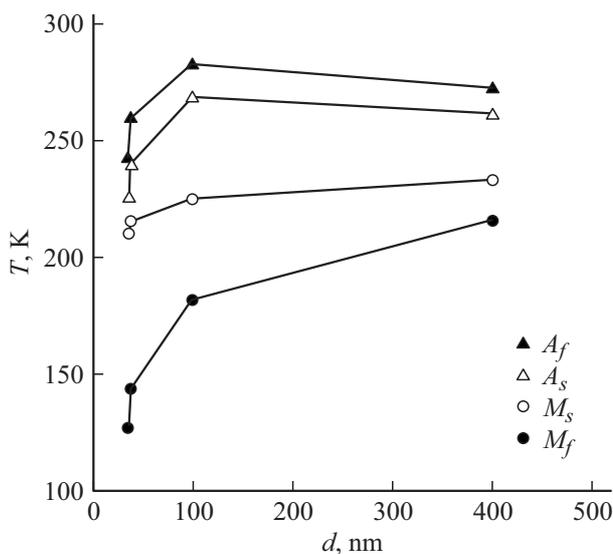
### 3. Анализ экспериментальных данных

#### 3.1. Сплав TiNi

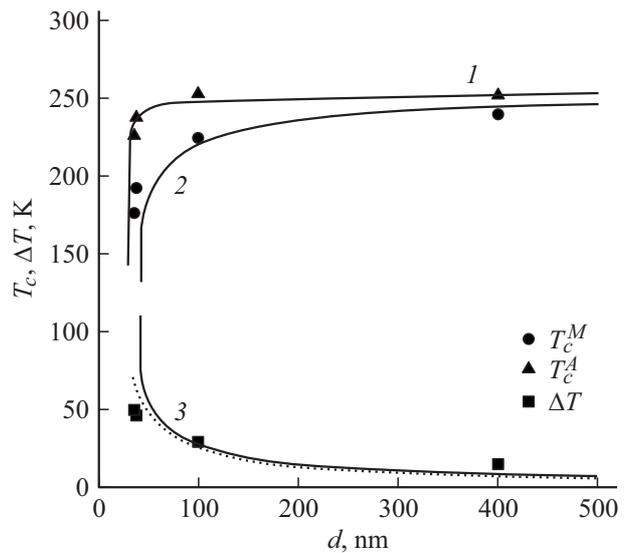
Особенностью сплава является то, что при содержании никеля более 50.3 at% его отжиг в течение 1–1.5 h при температурах 700–800 K приводит к образованию в сплаве дискообразных наночастиц интерметаллида  $Ti_3Ni_4$ , служащих источниками внутренних напряжений и формирования ромбоэдрического ( $R$ ) мартенсита. В результате, одностадийный  $B2-B19'$  переход становится двухстадийным  $B2-R-B19'$ . При этом, обратный переход имеет практически одностадийный характер из-за близости температур  $B19'-R$  и  $R-B2$  переходов [10].

На рис. 1 приведены зависимости температур начала  $M_s$  и конца  $M_f$  прямого  $R-B19'$ , и начала  $A_s$  и конца  $A_f$  обратного  $B19'-B2$  мартенситных переходов от размера частиц  $Ti_3Ni_4$ , полученные при калориметрическом исследовании [3] кристаллов сплава TiNi с 50.7 at% Ni. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Это большая температурная ширина прямого мартенситного перехода  $\Delta T^M = M_s - M_f$  в диапазоне размеров  $d < 100$  nm по сравнению с шириной обратного перехода  $\Delta T^A = A_f - A_s$  и наличие критического размера частиц  $d_k = 35$  nm. При размерах частиц  $d < 100$  nm температуры начала и конца мартенситных превращений начинают резко снижаться и при  $d_k = 35$  nm устремляются к нулю.

На рис. 2 приведена зависимость температур  $T_c$  при прямом,  $T_c^M = (M_s + A_f)/2$ , и обратном,  $T_c^A = (M_f + A_s)/2$ , мартенситных переходах от размера частиц интерметаллида согласно приведенным на рис. 1 данным [3]. На рис. 2 кривые 1 и 2 демонстрируют результаты расчета этих температур согласно



**Рис. 1.** Зависимость температур начала  $M_s$  и конца  $M_f$  прямого, и начала  $A_s$  и конца  $A_f$  обратного мартенситного перехода  $R-B19'$  в кристаллах сплава TiNi с концентрацией никеля 50.7% от размера частиц  $Ti_3Ni_4$  [3].



**Рис. 2.** Зависимость температур равного объема фаз при прямом  $T_c^M = (M_s + A_f)/2$  и обратном  $T_c^A = (A_s + M_f)/2$  мартенситных переходах в кристаллах сплава TiNi с концентрацией никеля 50.7% от размера частиц  $Ti_3Ni_4$  [3]. Кривые 1 и 2 — расчет согласно уравнениям (3b) (кривая 1) и (5b) (кривая 2) и (кривая 3). Пунктир — вклад внутренних напряжений в температурную ширину  $R-B19'$  перехода согласно уравнению (5c).

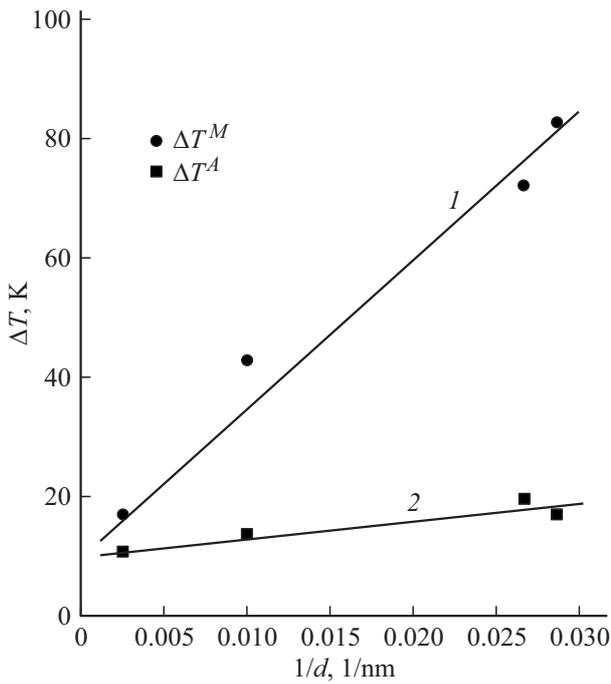
уравнениям (3a) и (3b) при величине  $kT_{c0}/\omega_0q = 10^{-2}$ ,  $f = 4\%$ ,  $R(f) = 3.7$ ,  $\beta_0 = 0.08$ ,  $\beta = 0.34$ ,  $d_k = 35$  nm и  $d_0 = 65$  nm. Согласно этим уравнениям при величине кинетического фактора  $k_0(d_k, f) = 1/3$  и  $2/3$  величина логарифмов становится равной минус бесконечности, а температуры  $T_c^M$  и  $T_c^A$  — равными нулю. В результате, температурная ширина перехода  $\Delta T = T_c^A - T_c^M$  оказывается неопределенно большой (кривая 3). При расчете кривой 2 согласно уравнению (3a) учтено влияние упругой энергии внутренних напряжений  $W_e = \epsilon_m \sigma_e$  на температуру  $T_c^M$  (см. ниже уравнения (7)). Согласно Эшелби [11,12] (см. также [13]) упругая деформация  $\epsilon_z$  вне преципитата в виде тонкого диска толщиной  $h$  и диаметром  $d$ , помещенного в полость диаметром  $d$  и высотой  $h_0 < h$  с деформацией  $\delta_z = (h - h_0)/h_0$ , изменяется в направлении нормальном плоскости диска  $z$ , как

$$\epsilon_z = \left( \frac{2 - \nu}{1 - \nu} \right) \frac{\delta_z h d^2 z}{16(r^2 + z^2)^2}, \tag{4a}$$

где  $r$  — радиальная координата,  $\nu$  — коэффициент Пуассона. При  $r = 0$  и  $z = d$  получаем согласно (4a) величину деформации  $\epsilon_z$  и микронапряжений  $\sigma_e = \sigma_z$  вне частицы ( $z > h/2$ ),

$$\epsilon_z = \left( \frac{2 - \nu}{1 - \nu} \right) \frac{\delta_z h}{8d}, \quad \sigma_z = E \epsilon_z, \tag{4b}$$

где  $E$  — модуль упругости сплава. Подставляя, далее, энергию внутренних напряжений  $W = \epsilon_m \sigma_z$  в уравнения (3a) и (3c), получаем зависимость температуры



**Рис. 3.** Температурная ширина прямого  $\Delta T^M$  и обратного  $\Delta T^A$  переходов в зависимости от размера частиц  $Ti_3Ni_4$  в координатах  $\Delta T - 1/d$  в кристаллах сплава  $TiNi$  с концентрацией никеля 50.7%. Экспериментальные точки — [3]. Кривые 1 и 2 — см. текст.

$T_c^M(d)$  и температурной ширины перехода  $\Delta T(d)$  от размера частиц с учетом влияния на эти параметры внутренних напряжений,

$$T_c^M = \left[ 1 - \delta_\sigma \frac{d_k}{d} + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln \left[ \frac{3}{2} k_0(d, f) - 1 \right] \right] T_{c0}, \quad (5a)$$

$$\Delta T = \left[ \delta_\sigma \frac{d_k}{d} + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln \left( \frac{3k_0(d, f) - 1}{3k_0(d, f)/2} - 1 \right) \right] T_{c0}, \quad (5b)$$

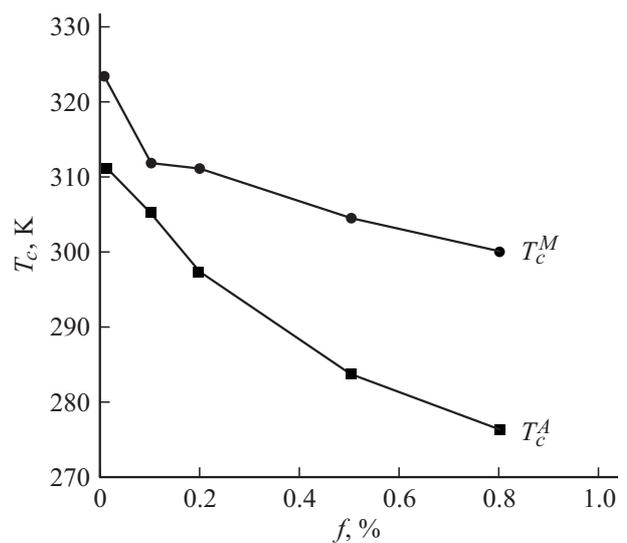
$$\Delta T_\sigma = \delta_\sigma \frac{d_k}{d}, \quad \delta_\sigma = \frac{(2 - \nu)\delta_z \epsilon_m E}{8(1 - \nu)q} \left( \frac{h}{d_k} \right). \quad (5c)$$

На рис. 2 кривые 2 и 3 рассчитаны согласно уравнениям (5) при величине параметра  $\delta_\sigma = 0.29$  и указанных выше значениях остальных коэффициентов и параметров. Пунктиром на рис. 2 обозначен вклад внутренних напряжений  $\Delta T_\sigma$  в температурную ширину перехода  $R-B19'$ . Видно, что этот вклад является основным при размере частиц  $d > d_k$ . Указанное выше значение коэффициента  $\delta_\sigma = 0.29$  получено согласно соотношению (5с) при разумных значениях параметров:  $\delta_z = 3 \cdot 10^{-2}$  [13],  $\epsilon_m = 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $q = 30 \text{ MJ/m}^3$  [14],  $E = 150 \text{ GPa}$  [3]  $\nu = 0.3$  и  $h = 2.8 \text{ nm}$ . Рис. 3 демонстрирует зависимость температурной ширины перехода при прямом и обратном мартенситном превращении в координатах  $\Delta T \sim 1/d$ . Наклон прямой 1 соответствует приведенному выше значению коэффициента  $\delta_\sigma = 0.29$ .

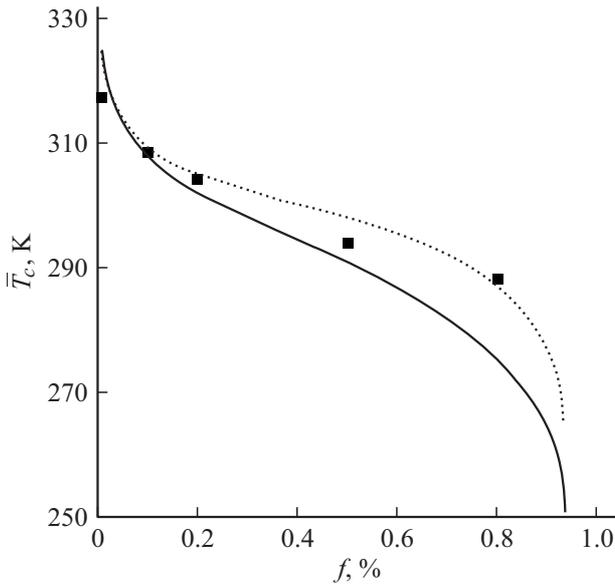
Видно, что при обратном переходе наклон прямой 2,  $\delta_\sigma = 0.034$ , на порядок ниже. Таким образом, анализ подтверждает ранее установленную закономерность, что наличие в сплаве локальных упругих напряжений определяет характерный вид зависимости температурной ширины перехода, как  $\Delta T(d) \sim 1/d$  [9], где в рассматриваемом случае  $d$  — размер дисперсных наночастиц.

### 3.2. Сплав $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Tb_x$

Химический состав исследованного в [1] сплава отличается от трехкомпонентного сплава  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  тем, что небольшая часть атомов  $Ni$  ( $x = 0-1\%$ ) замещена атомами  $Tb$ . Сплав в расплавленном виде подвергался сверхбыстрой кристаллизации (melt-spinning technology), в результате чего в нем формировались зеренная структура с размером зерен 215 nm и выделения  $Tb$  в виде когерентных с матрицей частиц размером 10 nm. С ростом концентрации тербия размеры частиц и зерен оставались постоянными, а объемная плотность частиц возрастала. Рис. 4 демонстрирует температуры равнообъемной концентрации фаз  $T_c$  при прямом,  $T_c^M$ , и обратном,  $T_c^A$ , мартенситных переходах в сплаве  $NiMnGaTb$  в зависимости от объемной концентрации частиц тербия  $f$ . Для построения кривых использовались результаты калориметрического исследования полученных при кристаллизации лент сплава [1]. На рис. 5 показано, как изменяется усредненная величина температуры равнообъемной концентрации фаз,  $\bar{T}_c = (T_c^M + T_c^A)/2$ , она плавно снижается с ростом концентрации тербия. В [1] найдено, что при концентрации тербия 1% мартенситное превращение в сплаве отсутствует. По аналогии с продемонстрированным выше существованием крити-



**Рис. 4.** Зависимость температур равной объемной концентрации мартенситной и аустенитной фаз при прямом  $T_c^M = (M_s + A_f)/2$  и обратном  $T_c^A = (A_s + M_f)/2$  мартенситных переходах в сплаве  $Ni_{50-x}Mn_{30}Ga_{20}Tb_x$  от концентрации частиц  $Tb$  [1].



**Рис. 5.** Изменение усредненной температуры  $\bar{T}_c = (T_c^M + T_c^A)$  равного объема фаз при прямом и обратном мартенситных переходах в сплаве Ni–Mn–Ga–Tb с ростом объемной концентрации  $f$  частиц Tb [1]. Кривая — расчет согласно уравнениям (7) и (8), пунктир — зависимость  $\bar{T}_c(f)$  в отсутствие микронапряжений ( $\delta_f = 0$ ).

ческого размера преципитатов  $d_k$  в сплаве TiNi можно предположить существование критической объемной концентрации  $f_k$  частиц Tb интервале  $1\% > f > 0.8\%$ , выше которой мартенситного превращения в сплаве NiMnGaTb не происходит.

На рис. 6 приведена зависимость усредненного значения температурного интервала  $\Delta T = (\Delta T^M + \Delta T^A)/2$  прямого,  $\Delta T^M = M_s - M_f$ , и обратного,  $\Delta T^A = A_f - A_s$ , мартенситных переходов в сплаве NiMnGaTb от объемной концентрации частиц Tb. Обращает на себя внимание приблизительно линейный характер этой зависимости вплоть до  $f = 0.8\%$ . Согласно [1] выделения тербия когерентно связаны с матрицей; несовместность деформации между матрицей и преципитатом составляет  $\delta_0 = 10\%$ . Она служит источником внутренних напряжений в сплаве. Линейный характер зависимости температурного интервала перехода от концентрации частиц тербия свидетельствует о том, что ширина перехода по температуре определяется в данном случае не локальным упругим полем частиц (как это было в рассмотренном выше сплаве TiNi), а распределенным полем упругих деформаций  $\varepsilon_e = \delta_0 f$ . Согласно Эшелби [12,13] это поле создает распределенное поле упругих напряжений

$$\sigma_e(f) = \left( \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \frac{\delta_0 E}{1 - 2\nu} f. \quad (6)$$

Подставляя энергию упругих напряжений  $W_e(f) = \varepsilon_m \sigma_e(f)$  в соотношения (3), получим зависимость температур  $T_c^M$  и  $T_c^A$ , ширины перехода  $\Delta T$  и кинетического

фактора  $k_0(f)$  от концентрации частиц тербия,

$$T_c^M(f) = \left[ 1 - \delta_f f + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln \left[ \frac{3}{2} k_0(d, f) - 1 \right] \right] T_{c0}, \quad (7a)$$

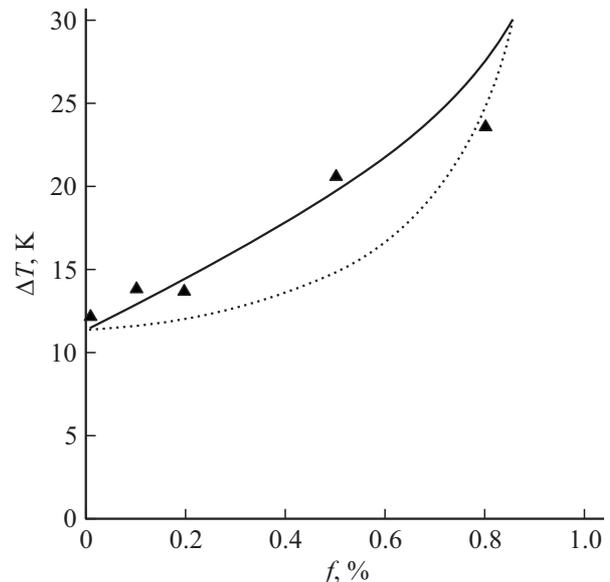
$$T_c^A(f) = \left[ 1 + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln [3k_0(d, f) - 1] \right] T_{c0}, \quad (7b)$$

$$\Delta T(f) = \Delta T_0 + \left[ \delta_f f + \frac{k_B T_{c0}}{q\omega(d, f)} \ln \left( \frac{3k_0(d, f) - 1}{3k_0(d, f)/2 - 1} \right) \right] T_{c0}, \quad (7c)$$

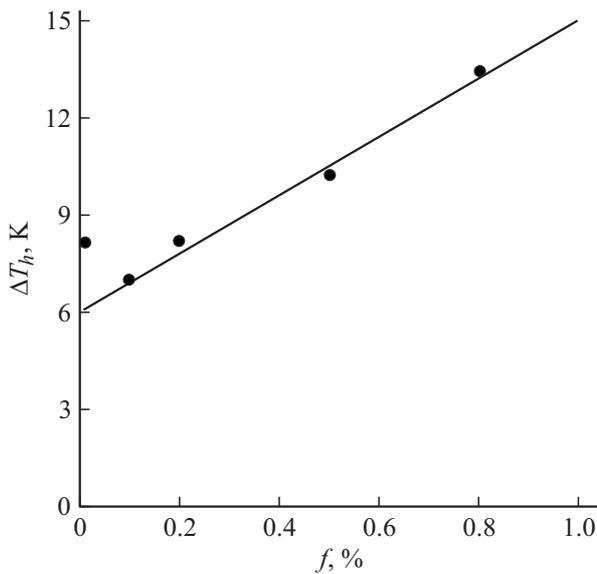
$$k_{0(d, f)} = \left( \frac{l_p}{d_c} \right)^2 = \left( \frac{d}{d_c} \beta R(f) \right)^2, \quad \delta_f = \left( \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \frac{\varepsilon_m \delta_0 E}{(1 - 2\nu)q}, \quad (7d)$$

где  $\Delta T_0$  — ширина перехода в отсутствие наночастиц.

Авторы [1] полагают, что отсутствие мартенситного перехода при концентрации частиц 1% связано с тем, что расстояние между частицами  $l_p$  становится величиной порядка поперечного размера частиц  $d$ . В действительности, при  $\beta \approx 1$  (форма частиц близка к сферической) свободное расстояние между частицами  $l_p(f) = R(f)d$  при  $f = 1\%$  составляет  $\approx 15d$ . Это означает, что имеется другой источник пространственного стеснения перемещения дислокаций фазового превращения. Таким источником является размер зерен  $D$ .



**Рис. 6.** Зависимость усредненного значения температурной ширины  $\Delta T = (\Delta T^M + \Delta T^A)/2$  прямого,  $\Delta T^M = M_s - M_f$ , и обратного,  $\Delta T^A = A_f - A_s$ , мартенситных переходов в сплаве Ni–Mn–Ga–Tb от объемной концентрации  $f$  частиц Tb [1]. Кривая — расчет согласно уравнениям (7) и (8), пунктир — зависимость  $\Delta T(f)$  в отсутствие микронапряжений ( $\delta_f = 0$ ).



**Рис. 7.** Зависимость температурного гистерезиса мартенситного перехода в сплаве Ni–Mn–Ga–Tb от объемной концентрации  $f$  частиц Tb [1].

В отсутствие частиц он определяет величину элементарного объема превращения  $\omega_0 = \pi D^2 a_0 / 4$  и величину критического размера  $d_c = D$  в соотношении (7d) для кинетического фактора. С учетом этого обстоятельства для элементарного объема превращения и кинетического фактора имеем следующие соотношения,

$$\frac{1}{\omega(d, f, D)} = \frac{1}{\omega_0} \left[ 1 + \left( \frac{D}{\beta R(f)d} \right)^2 \right],$$

$$k_0(d, f, D) = \left( \frac{d}{D} \beta R(f) \right)^2. \quad (8)$$

На рис. 5 и 6 кривые демонстрирует результаты расчета согласно уравнениям (7) и (8) температуры  $\bar{T}_c = (T_c^M + T_c^A) / 2$  и температурного интервала перехода  $\Delta T$  от объемной концентрации  $f$  частиц Tb. При расчете использовались следующие значения коэффициентов и параметров:  $d = 10$  nm,  $D = 176$  nm (что близко к  $D = 215$  nm [1]),  $\beta = 1$ ,  $\delta_f = 5$  и  $kT_{c0} / \omega_0 q = 1/60$ ,  $\Delta T_0 = 8$  K. На рис. 5 и 6 пунктирами обозначены эти зависимости согласно уравнениям (7) и (8) при  $\delta_f = 0$ , т.е. в отсутствие когерентной связи частиц Tb с матрицей. Видно, что независимо от этого обстоятельства при концентрации частиц  $f_k \approx 0.9\%$  температура  $\bar{T}_c$  устремляется к нулю, а температурная ширина перехода — к неопределенно большой величине. Отметим также, что согласно данным [1] зависимость температурного гистерезиса превращения  $\Delta T_h$  от концентрации частиц  $f$  имеет линейный характер с наклоном, соответствующим величине коэффициента  $\delta_f = 3.1$  (рис. 7).

## 4. Заключение

Таким образом, произведенный в рамках теории размытых мартенситных переходов анализ влияния дисперсных наночастиц на параметры мартенситных переходов в сплавах с эффектом памяти формы позволяют сделать следующие выводы.

1. Наночастицы в сплавах с ЭПФ при когерентной связи частиц с матрицей являются источниками гетерогенного зарождения дислокаций фазового (мартенситного) превращения и возникновения распределенных упругих деформаций и микронапряжений; в отсутствие когерентной связи они служат источником формирования элементарного объема превращения из-за пространственного стеснения перемещения дислокаций превращения.

2. Частицы оказывают сильное влияние на термодинамические параметры мартенситных переходов в этих сплавах, такие как температура перехода, его ширина и гистерезис; и на кинетические параметры, такие как существование критических значений размера частиц и их объемной концентрации, соответственно, ниже и выше которых мартенситное превращение в сплаве блокируется.

3. В количественном отношении влияние наночастиц на термодинамические и кинетические параметры мартенситных переходов в сплавах с ЭПФ зависит от размера частиц и их объемной концентрации.

## Список литературы

- [1] Y. Wu, J. Wang, C. Jiang, H. Xu. *Intermetallics* **97**, 42 (2018).
- [2] X. Wang, S. Kustov, R. Li, D. Schryvers, B. Verlinden, J. Van Humbeeck. *Acta Mater.* **82**, 224 (2015).
- [3] Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, А.В. Овсянников, X. Сехитоглу, И. Караман, Г. Майер. *ФММ* **106**, 597 (2008).
- [4] W. Cai, J. Zhang, Z.Y. Gao, J.H. Sui. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 252502 (2008).
- [5] X. Yi, X. Meng, W. Cai, L. Zhao. *Scripta Mater.* **151**, 90 (2018).
- [6] Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, С.А. Пульнев. *ЖТФ* **89**, N 7, 132 (2019).
- [7] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [8] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 288 (2019).
- [9] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 1310 (2019).
- [10] K. Otsuka, X. Ren. *Progr. Mater. Sci.* **50**, 511 (2005).
- [11] Дж. Эшелби. *Континуальная теория дислокаций*. Изд-во ИЛ, М. (1963). 247 с.
- [12] D.Y. Li, L.Q. Chen. *Acta Mater.* **45**, 471 (1997).
- [13] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **45**, 1491 (2003).
- [14] T. Honma. *Shape Memory Alloy-86* / Ed. Ch. Yoyi, T.Y. Hsu, T. Ko. *China Academic Publ., Guilin.* (1986). P. 47.

Редактор Т.Н. Василевская