

07

Стабилизация мартенсита на нанопреципитатах и кинетика взрывообразного мартенситного перехода

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 2 сентября 2020 г.

Принята к публикации 2 сентября 2020 г.

На основе теории размытых мартенситных переходов (РМП) анализируется физический механизм влияния дисперсных наночастиц-преципитатов на возникновение таких особенностей деформационного поведения сплавов с эффектом памяти формы как стабилизация мартенсита при температурах существенно выше температур A_s и A_f , характерных для сплава в отсутствие в нем когерентных с матрицей наночастиц. Причиной стабилизации мартенсита являются связанные с частицами поля внутренних упругих напряжений, служащие местами гетерогенного зарождения мартенсита. Теоретически продемонстрировано, что с ростом объемной концентрации наночастиц восстановление деформации памяти формы занимает все более узкий температурный интервал и происходит при все более высокой температуре. После достижения некоторого критического значения концентрации частиц возврат деформации ПФ теряет стабильность и приобретает взрывообразный характер.

Ключевые слова: сплавы с ЭПФ, дисперсные наночастицы, стабилизация мартенсита, стабильный и нестабильный (взрывообразный) мартенситный переход.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50405.181

1. Введение

В настоящее время отсутствует физическая теория фазовых переходов первого рода, к которым относятся термоупругие мартенситные переходы в сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ). Поэтому неизвестно, какую кинетику мартенситного перехода следует считать стабильной, а какую — нестабильной. В экспериментальной практике ограничиваются описательными терминами „плавный“ или „размытый“ переход, т.е. переход, занимающий температурный интервал в несколько градусов или десятков градусов Кельвина. Или „узкий“ (sharp) мартенситный переход — переход шириной порядка нескольких градусов или долей градуса Кельвина. Предельным случаем узкого по температуре перехода является сверхузкий, взрывообразный (burstlike) мартенситный переход. В эксперименте он проявляет себя в виде скачкообразного, в течение долей секунды, восстановления деформации памяти формы (ПФ) [1–6]. Если нагреваемый кристалл свободно стоит на твердой опоре, то взрывообразный возврат деформации ПФ сопровождается подпрыгиванием кристалла над опорой [1,3–6]. Об узком мартенситном переходе можно судить также по виду калориметрических кривых, острота которых увеличивается с ростом степени предварительной деформации кристалла сплава с ЭПФ [7–10].

Исследованию кинетики взрывообразных мартенситных переходов в последнее время уделяется повышенное внимание как перспективному функциональному свойству сплавов с ЭПФ, увеличивающему быстрдействие

связанных с ними различных устройств, быстрдействие которых обычно ограничено тепловой инерцией. Взрывообразные мартенситные переходы обнаружены в настоящее время во многих сплавах, таких, как Cu–Al–Ni [1–3], Cu–Al–Fe–Mn [6], Ni–Ti–Nb [8,9], Ni–Fe–Ga–Co [3,4,7,10–12], Ni–Mn–Sn–Tb [13]. В результате предпринятых в последнее десятилетие усилий выявлена связь взрывообразных мартенситных переходов в ряде сплавов с аномальным видом кривых их псевдоупругой деформации. А именно, с наличием на диаграммах сжатия кристаллов с ЭПФ продолжительных участков снижения деформирующих напряжений [3–5,10,11,14,15]. В [9] при детальном калориметрическом сканировании температурной области вблизи температуры взрывообразного мартенситного перехода обнаружено, что обратный мартенситный переход в сплаве Ni–Ti–Nb наблюдается при снижении температуры кристалла, а превращение мартенсита в аустенит происходит при постоянной температуре. При анализе результатов авторы [9] приходят к парадоксальному выводу, что обнаруженные ими эффекты находятся в противоречии с общепринятыми представлениями о термоупругой природе мартенситных превращений в сплавах с ЭПФ. В [12] при исследовании упругокалорического эффекта в кристалле сплава Ni–Fe–Ga–Co найдено, что при взрывообразном характере мартенситного перехода существенно снижается адиабатический нагрев кристалла.

Относительно взрывообразного характера мартенситных переходов и недавно обнаруженных необычных связанных с ними эффектов существуют противоречия

вые мнения [9]. Предметом дискуссии являются два вопроса: в чем состоит причина стабильности мартенсита в деформированном сплаве при температурах, существенно превышающих температуры начала и конца перехода мартенсита в аустенит в недеформированном кристалле этого сплава, и каков кинетический механизм аномального, взрывообразного превращения деформационного мартенсита в аустенит. При обсуждении причин стабильности мартенсита часто полагают, что ими могут быть внутренние упругие напряжения в соответствующих сплавах. Их источником служат, например, когерентно связанные с матрицей наночастицы преципитатов [9,16–18]. А в пластически деформированном сплаве — поля упругих напряжений отдельных дислокаций [19] и скоплений дислокаций одного знака [20] и нанокристаллизованная дислокационная структура [21,22]. Локальные поля напряжений около дефектов являются местами гетерогенного зарождения мартенсита как при нагружении кристалла приложенным извне напряжением [19], так и при нагреве кристалла выше температур A_s и A_f [20]. Выполненные в последнее десятилетие исследования показали также, что возникновение взрывообразного мартенситного перехода зависит от ориентации кристаллографических осей кристалла сплава относительно направления его деформации. Так, после сжатия кристаллов сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ в кристаллографическом направлении [001] взрывообразное восстановление деформации ПФ не наблюдается, а после его сжатия вдоль направления [011] „взрыв“ имеет место [3,4]. Согласно [14,15] сжатие кристалла вдоль направления [011] сопровождается раздвойникованием (detwinnig) мартенсита $L1_0$ и поворотом габитусной плоскости, что приводит к возникновению значительных межфазных напряжений в кристалле [15].

Из приведенного выше краткого обзора видно, что узкие и сверхузкие мартенситные переходы проявляют себя в различных экспериментальных и структурных обстоятельствах. В отсутствие теории фазовых переходов первого рода и физически обоснованной теории термоупругих мартенситных переходов для каждого из этих обстоятельств приходится развивать свою теоретическую модель. Основой для нее служит обычно феноменологическая теория фазовых переходов Гинзбурга–Ландау–Девоншира (ГЛД) [18]. Но в рамках этой теории трудно учесть различные структурные факторы, от которых существенно, а часто — критически, зависят указанные выше эффекты и другие особенности деформационного поведения сплавов с ЭПФ. Этих недостатков лишеная теория размытых фазовых переходов (РМП) первого рода [23], являющаяся развитием теории ГЛД. Она естественным образом учитывает влияние структурных факторов на кинетику фазового перехода первого рода, в настоящей работе — мартенситного, термоупругого, сдвигового. Как будет продемонстрировано, в рамках этой теории находят объяснение парадоксальные факты, обнаруженные при калориметрическом и дилатометрическом исследовании взрывообразного мартенситного перехода в сплаве Ni–Ti–Nb [9], а также даны ответы

на вопросы о причинах стабилизации мартенсита и кинетическом механизме аномального, взрывообразного превращения деформационного мартенсита в аустенит.

2. Основные соотношения теории РМП

Согласно теории РМП, относительный объем кристалла φ_M , занятый мартенситом, зависит от температуры T , внешнего напряжения σ и межфазных напряжений σ_e . При одностадийном характере мартенситного перехода этот объем определяется термодинамическим соотношением [14,23]:

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

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

$$\Delta u = q \frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \varepsilon_m \sigma - W_{el}, \quad (1b)$$

$q = \Delta S_{c0} T_{c0}$ — теплота перехода, ΔS_{c0} и T_{c0} — изменение энтропии и характеристическая температура превращения в отсутствие внешних и внутренних напряжений, ε_m — деформация решетки при ее структурной перестройке, k_B — постоянная Больцмана, $W_{el} = \sigma_e \varepsilon_{el}(\varphi_M)$ — связанная с переходом межфазная упругая энергия,

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

Уравнения (1a)–(1c) описывают равновесие мартенситной φ_M и аустенитной $\varphi_A = 1 - \varphi_M$ фаз в кристалле. Наличие в соотношении (1a) структурно чувствительного элементарного объема превращения ω означает, что перемещение дислокаций фазового превращения по плоскости габитуса пространственно ограничено, например, размерами нанокристалла [24] или размером зерен в поликристалле [24], или дисперсными наночастицами [22]. Подставляя (1b) и (1c) в (1a) и разрешая это уравнение относительно напряжения σ , получаем его зависимость от температуры, межфазных напряжений и величины мартенситной деформации кристалла $\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M$

$$\sigma = \sigma_m \left[\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - a_e \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right) + \frac{1}{\bar{\omega}} \ln \left(\frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m} \right) \right], \quad (2)$$

где $a_e = \sigma_e/\sigma_m$, $\bar{\omega} = \omega q/k_B T_{c0}$, $\sigma_m = q/\varepsilon_m = (d\sigma/dT)T_{c0}$, $d\sigma/dT$ — коэффициент Клапейрона–Клаузиуса. Из уравнения (2) видно, что при достаточной величине структурно-чувствительного параметра $a_e \sim \sigma_e$, определяющего относительную величину межфазных напряжений, коэффициент мартенситного упрочнения кристалла $d\sigma/d\varepsilon$ может стать отрицательным [14]. Это означает, что на диаграмме сжатия кристалла появляется участок снижения деформирующего напряжения.

Как установлено в [15], при наличии участка падения напряжения на диаграмме сжатия восстановление деформации ПФ $\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M$ кристалла приобретает нестабильный, взрывообразный характер. Действительно, дифференцируя соотношение (1а) по времени t с учетом соотношений (1б) и (1с) для межфазной упругой энергии W_e , получаем при $\sigma = 0$ зависимость скорости dh/dt восстановления формы (высоты) кристалла $h = h_0(1 - \varepsilon_m \varphi_M)$ после его сжатия от объемной доли мартенсита $\varphi_M = \varphi$ [15]:

$$V(\varphi) = V_m \frac{4\varphi(1 - \varphi)}{1 - a_e \bar{\omega} \varphi(1 - \varphi)(1 - 2\varphi)}, \quad (3)$$

$$V_m = h_0 \varepsilon_m (\dot{T}/4T_{c0}) \bar{\omega},$$

где V_m — максимальная скорость восстановления формы кристалла при его нагреве с постоянной скоростью \dot{T} в отсутствие межфазных напряжений, т.е. при $a_e = 0$ в знаменателе формулы (3). Очевидно, что при достаточной величине параметров $a_e \sim \sigma_e$ и $\bar{\omega} \sim \omega$ знаменатель формулы (3) может обратиться в нуль. Это означает, что кинетика восстановления формы кристалла теряет стабильность: скорость V оказывается неопределенно большой, т.е. мартенситное превращение приобретает взрывной характер. Реально (физически), скорость V имеет конечную величину, определяемую свободной энергией обратного мартенситного перехода [15]. Обратный переход при нагреве кристалла осуществляется в отсутствие внешнего напряжения, поэтому полагая в выражениях (1) $\sigma = 0$, получаем параметрически связанную со скоростью $V(\varphi)$ температуру взрывообразного мартенситного перехода $T_{bst}(\varphi)$,

$$T_{bst}(\varphi) = T_{c0} \left[1 + a_e \varphi(1 - \varphi) - \frac{1}{\bar{\omega}} \ln \left(\frac{\varphi}{1 - \varphi} \right) \right]. \quad (4)$$

„Параметрически связанную“ означает, что скорость $V(\varphi)$ и температура $T_{bst}(\varphi)$ определяются при одной и той же концентрации мартенсита φ . Отметим также, что согласно уравнению (4), чем больше величина внутренних напряжений $a_e \sim \sigma_e$, тем выше температура возврата деформации памяти формы.

3. Образование мартенсита на локальных упругих напряжениях

Эксперименты [19,25,26] и расчеты согласно теории РМП [16,20] показывают, что когерентные с решеткой дисперсные наночастицы [16,25,26], а также отдельные дислокации и скопления дислокаций [19,20] служат местами образования мартенсита в кристаллах сплавов с ЭПФ. Существующие около этих дефектов локальные поля упругих напряжений являются зонами запасенной упругой энергии. Релаксация этой энергии может происходить двумя способами: путем образования решеточных дислокаций несоответствия или путем образования дислокаций фазового (мартенситного) превращения, т.е.

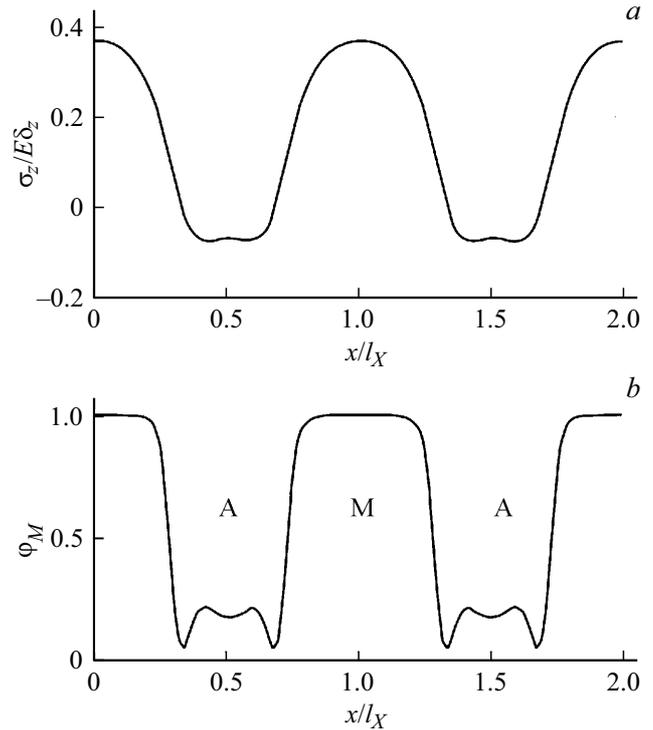


Рис. 1. Упругие напряжения $\sigma_z/E\delta_z$ в кристалле с объемной концентрацией дисперсных наночастиц 9% (а) и соответствующее распределение в нем мартенсита при температуре $T = 1.05T_{c0}$ (б) [16], δ_z — деформация несоответствия частиц и матрицы, E — модуль Юнга матрицы.

путем образования мартенсита и межфазных границ мартенсит–аустенит. С межфазными границами связана межфазная энергия (1с). На рис. 1, а в качестве иллюстрации показаны результаты расчета [16] локальных напряжений в „тетрагональной“ ($l_X = l_Y < l_Z$) решетке дисперсных наночастиц диаметром $2r_0$ толщиной $h_0 = 0.2r_0$ и расстоянием между частицами в плоскости диска l_X . Видно, что вблизи частиц величина локальных напряжений в направлении оси z максимальна. На рис. 1, б показано соответствующее этим напряжениям распределение мартенсита φ_M при температуре $T = 1.05T_{c0}$ на расстоянии $z = 2h_0$ от частиц согласно соотношению (1а)

$$\varphi_M(r, z, T) = \left[1 + \exp \left(\bar{\omega} \left(\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \frac{\varepsilon_z \sigma_z(r, z)}{q} \right) \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где $\varepsilon_z(r, z)$ — компонента упругих деформаций в направлении оси z , $\bar{\omega} = 60$. Символами А и М на рисунке обозначены области преимущественной концентрации, соответственно, аустенита и мартенсита. Поскольку объемная концентрация частиц при расчете составляла 9%, то из-за сложения напряжений от соседних частиц концентрация мартенсита между ними имеет конечную величину. В [16] сделан детальный расчет напряжений и распределения R-мартенсита около частиц интерметаллида Ti_3Ni_4 в B_2 -структуре сплава $Ti-Ni$. При расчете

предполагалось, что элементарный объем превращения значительно меньше объема наночастицы.

4. Стабилизация мартенсита на дисперсных частицах

Согласно Эшелби [27,28], средняя величина внутренних упругих деформаций в кристалле ε_z пропорциональна концентрации f в нем дисперсных частиц, $\varepsilon_z = \delta_z f$. В результате для усредненного поля внутренних напряжений имеем соотношение [16]:

$$\sigma_z = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(\frac{\delta_z E}{1-2\nu} \right) f, \quad (6)$$

где ν — коэффициент Пуассона. Подставляя напряжение $\sigma_z(f) \equiv \sigma_e$ в (2), получаем зависимость псевдоупругих напряжений от мартенситной деформации, т.е. кривую псевдоупругой деформации с учетом влияния на нее межфазных напряжений,

$$\sigma = \sigma_m \left[\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - a_e(f) \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \right) + \frac{1}{\bar{\omega}(f)} \ln \left(\frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m} \right) \right], \quad (7a)$$

где

$$a_e(f) = \frac{\sigma_z(f)}{\sigma_m} = \frac{\delta_z \varepsilon_m}{1-2\nu} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left(\frac{E}{q} \right) f, \quad (7b)$$

$$\bar{\omega}(f) = \left(\frac{1}{\bar{\omega}_0} + \frac{1}{\bar{\omega}_f(f)} \right)^{-1} = \bar{\omega}_0 \left[1 + \frac{\omega_0}{a_0 d^2} f \right]^{-1}, \quad (7c)$$

где $\bar{\omega}_0 = \omega_0 q / k_B T_{c0}$ и $\bar{\omega}_f = \omega_f q / k_B T_{c0}$. Соотношение (7c) определяет зависимость элементарного объема фазового превращения в сплаве $\omega_f(f) = a_0 l_p^2(f)$ от концентрации частиц, где $l_p = d/f^{1/2}$ — расстояние между частицами, d — размер частиц, a_0 — расстояние между плоскостями габитуса, ω_0 — элементарный объем превращения в отсутствие частиц. Температурный интервал мартенситного перехода определяется выражением $\Delta T = 4T_{c0}/\bar{\omega}$ [23]. В результате, с учетом формулы (7c) для зависимости размытия перехода от концентрации частиц, получаем соотношение

$$\Delta T(f) = \Delta T_0 \left[1 + \frac{\omega_0}{a_0 d^2} f \right], \quad (8)$$

где $\Delta T_0 = 4T_{c0}/\bar{\omega}_0$ — размытие перехода в отсутствие частиц в сплаве. На рис. 2 в качестве иллюстрации приведены зависимости температурного интервала ΔT и гистерезиса ΔT_h мартенситного перехода в сплаве Ni–Mn–Sn–Tb от концентрации преципитатов Tb размером 10 nm [29,30]. Видно, что эти зависимости могут быть аппроксимированы прямыми линиями. При $T_{c0} = 290$ K их наклоны a_Δ и a_h равны, соответственно,

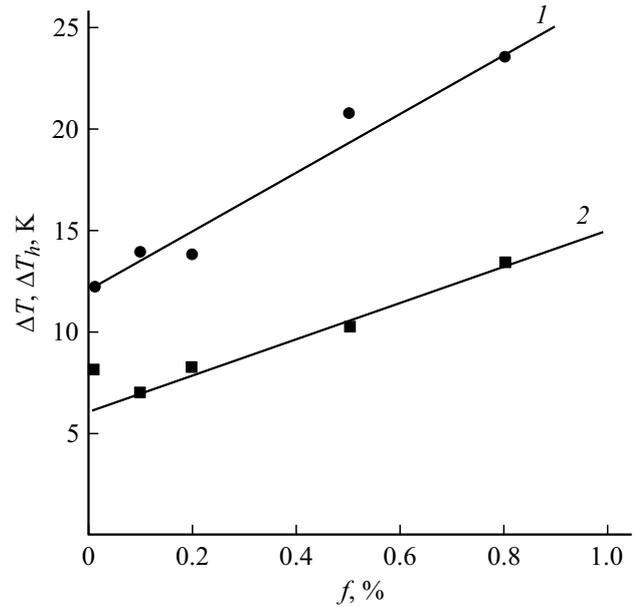


Рис. 2. Зависимости температурного интервала (1) и гистерезиса (2) мартенситного перехода в сплаве Ni–Mn–Sn–Tb от концентрации преципитатов Tb размером 10 nm [29,30].

5.0 и 3.1. Пересечения этих прямых с осью ординат определяют величину интервала ΔT_0 и гистерезиса ΔT_{h0} перехода в отсутствие в сплаве наночастиц. Результаты расчета кривых псевдоупругой деформации $\sigma(\varepsilon)$ кристалла сплава с ЭПФ согласно уравнению (7a) в отсутствие и в присутствии в сплаве дисперсных наночастиц показаны на рис. 3 в единицах σ_m , ε_m . Пунктиры 1 и 2 демонстрируют эти зависимости при прямом и обратном мартенситных переходах в отсутствие частиц в сплаве, кривые 3 и 4 — соответствующие зависимости при наличии в сплаве наночастиц. Расчет произведен при следующих значениях параметров: $a_e = 30f$, $\bar{\omega}(f) = \bar{\omega}_0(1 + 5f)^{-1}$, $\bar{\omega}_0 = 60$, $f = 1.2\%$, $\Delta T_{h0} = 0.05T_{c0}$. Видно, что наличие в сплаве когерентных наночастиц и связанных с ними межфазных напряжений вызывает снижение деформирующих напряжений, а разгрузка образца (кривая 4) сопровождается остаточной деформацией ε_r . То есть, появлением в кристалле остаточного мартенсита $\varphi_r = \varepsilon_r/\varepsilon_m$ вследствие его стабилизации на локальных напряжениях, связанных с частицами (рис. 1, b).

5. Кинетика взрывообразного мартенситного перехода

Согласно рис. 3 (кривая 4), деформация памяти формы, способная к возврату при нагреве кристалла сплава, равна $\varepsilon_r = \varepsilon_m \varphi_r$. При наличии в кристалле дисперсных наночастиц концентрация остаточного мартенсита φ находится, согласно соотношению (1), из решения транс-

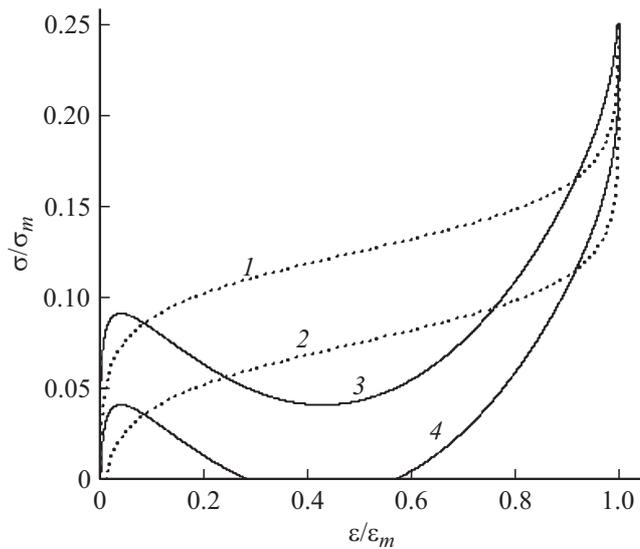


Рис. 3. Кривые псевдоупругой деформации кристалла сплава с ЭПФ в координатах $\sigma/\sigma_m - \epsilon/\epsilon_m$ согласно уравнению (7а) в отсутствие (пунктиры 1 и 2) и в присутствии (кривые 3 и 4) в сплаве дисперсных наночастиц.

цендентного уравнения

$$\varphi_r = \left[1 + \exp\left(\bar{\omega}(f) \left(\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - a_e(f)\varphi_r(1 - \varphi_r)\right)\right)\right]^{-1}, \quad (9)$$

где параметры $a_e(f)$ и $\bar{\omega}(f)$ определяются уравнениями (7b) и (7c), соответственно. Рис. 4, а демонстрирует результаты численного расчета деформации памяти формы $\epsilon = \epsilon_m \varphi_r$ согласно уравнению (9) в зависимости от параметрически связанной с (9) температуры (4)

$$T_{bst}(\varphi_r, f) = T_{c0} \left[1 + a_e(f)\varphi_r(1 - \varphi_r) - \frac{1}{\bar{\omega}(f)} \ln\left(\frac{\varphi_r}{1 - \varphi_r}\right) \right] \quad (10)$$

при трех значениях концентрации наночастиц: $f = 0$ (пунктир), 0.34% (кривая 1) и 1% (кривая 2). Остальные параметры и коэффициенты те же, что при расчете кривых $\sigma(\epsilon)$ на рис. 3. На рис. 4, б показана соответствующая рис. 4, а скорость восстановления деформации ПФ $\dot{\epsilon} = V/h_0$ при указанных выше концентрациях наночастиц. Согласно уравнению (3), эта скорость определяется соотношением

$$\dot{\epsilon}(\varphi_r, f) = \dot{\epsilon}_m \frac{4\varphi_r(1 - \varphi_r)}{1 - a_e(f)\bar{\omega}(f)\varphi_r(1 - \varphi_r)(1 - 2\varphi_r)}. \quad (11)$$

Здесь $\dot{\epsilon}_m = \epsilon_m(\dot{T}/4T_{c0})\bar{\omega}(0)$ — максимальная скорость восстановления деформации ПФ кристалла при его нагреве с постоянной скоростью \dot{T} в отсутствие межфазных напряжений ($a_e(0) = 0$). Для наглядности температура T_{bst} (10) на рис. 4 приведена в размерных единицах ($T_{c0} = 290$ К).

Представленные на рис. 4, а результаты расчета температурных зависимостей возврата деформации ПФ

показывают, что с ростом концентрации дисперсных частиц температуры начала обратного мартенситного перехода A_{s1} и A_{s2} существенно, на 20–30 К, смещаются в сторону более высоких температур по сравнению с температурой A_s сплава в отсутствие в нем когерентных с матрицей преципитатов. При концентрации частиц 1% (кривая 2) обратный мартенситный переход и возврат деформации ПФ теряют стабильный характер. Температура его начала A_{s2} существенно превышает температуру окончания A_f перехода в отсутствие в сплаве наночастиц. Источником нестабильности деформации ПФ является возникновение на кривой 2 участка ab с отрицательным наклоном $d\epsilon/dT < 0$. При температуре 312 К, соответствующей началу отрицательного наклона кривой (обозначена буквой a) скорость возврата деформации ПФ становится неопределенно большой (рис. 4, б), а восстановление деформации ПФ происходит при постоянной температуре. Это обстоятельство вызвало сомнение авторов [9] относительно термоупругой природы мартенситных переходов в сплаве Ni–Ti–Nb. Еще одно сделанное авторами [9] наблюдение подтвердило это сомнение. А именно, если от температуры чуть выше критической температуры 312 К (в [9] 343 К), начать снижение температуры, то мартенситный переход

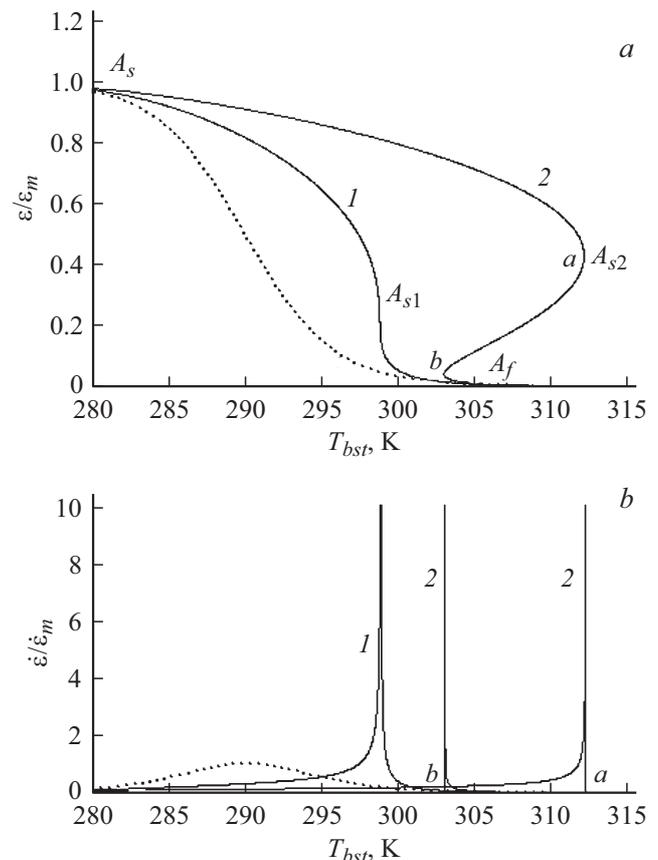


Рис. 4. Зависимости деформации (а) и скорости деформации ПФ (б) от температуры T_{bst} (10) согласно уравнениям (9) и (11) в отсутствие в сплаве наночастиц (пунктиры) и при их наличии с концентрацией 0.34% (кривые 1) и 2% (кривые 2).

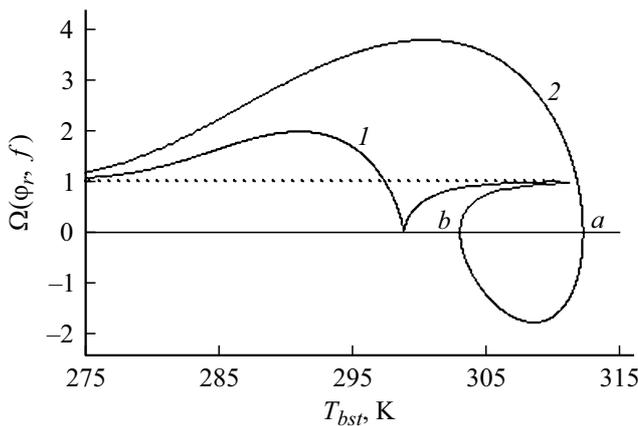


Рис. 5. Зависимость знаменателя (12) формулы (11) от температуры T_{bst} (10) в отсутствие в сплаве наночастиц (пунктир) и при их наличии с концентрацией 0.34% (кривая 1) и 2% (кривые 2).

при 312 К будет иметь место независимо от скорости снижения температуры. Из рис. 4,а (кривая 2) видно, что такая ситуация возникает при нестабильном характере термоупругого мартенситного перехода. Приведенные на рис. 4,б температурные зависимости скорости возврата деформации ПФ показывают, что в отсутствие наночастиц в сплаве фазовый переход имеет плавный характер и осуществляется в температурном интервале порядка 20 К (пунктир). При концентрации частиц в сплаве 0.34% этот интервал уменьшается до 1–2 К (кривая 1), т.е. переход происходит в узком температурном интервале. Наконец, при концентрации частиц 1% (кривые 2) он развивается практически при постоянной температуре, т.е. становится взрывообразным и осуществляется двумя порциями *a* и *b* (рис. 4,а). Такая ситуация возникает при температуре $T_{bst}(f, \varphi)$, когда знаменатель формулы (11)

$$\Omega(\varphi_r, f) = 1 - a_e(f)\bar{\omega}(f)\varphi_r(1 - \varphi_r)(1 - 2\varphi_r) \quad (12)$$

обращается в нуль. На рис. 5 показана параметрическая зависимость $\Omega(f, \varphi_r)$ от температуры $T_{bst}(f, \varphi_r)$ в размерных единицах при указанных выше концентрациях наночастиц. В отсутствие частиц знаменатель $\Omega(\varphi_r, 0)$ равен 1, а при концентрации частиц 0.34% обращается в нуль при 298 К (кривая 1). В результате скорость возврата деформации ПФ (рис. 4, б, кривая 1) осуществляется в узком температурном интервале. При концентрации частиц 1% знаменатель $\Omega(f, \varphi_r)$ дважды обращается в нуль при температурах, обозначенных буквами *a* и *b* (рис. 5, кривые 2). В результате, скорость возврата деформации ПФ дважды (рис. 4, б, кривая 2) приобретает форму пика с нулевой по температуре шириной. Эксперименты подтверждают наличие двух пиков на кривых восстановления деформации ПФ в кристаллах сплава Ni–Fe–Ga–Co [3].

6. Заключение

Таким образом, сделанный на основе теории РМП теоретический анализ обнаруженных недавно необычных фактов и особенностей деформационного поведения группы сплавов с эффектом памяти формы позволяет сделать следующие выводы.

1. Причиной необычности этих фактов и особенностей является нестабильный характер развивающихся в сплаве мартенситных процессов. Источником нестабильности служат внутренние упругие напряжения в сплаве, связанные с наличием в нем когерентных с матрицей дисперсных наночастиц-преципитатов.

2. Локальные поля упругих напряжений около преципитатов являются причиной стабилизации мартенсита при температурах существенно выше температур A_s и A_f , характерных для сплава в отсутствие в нем наночастиц. Эти температуры тем больше, чем выше концентрация частиц в сплаве.

3. Уравнения теории РМП адекватно описывают эволюцию вида кривых восстановления деформации и скорости деформации ПФ с ростом температуры и концентрации дисперсных частиц. В отсутствие частиц процесс возврата деформации и скорости деформации ПФ занимает широкий температурный интервал, но по мере роста концентрации частиц он становится все более узким, и после достижения некоторой критической концентрации превращается во взрывообразный.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Picornel, J. Pons, E. Ceresary. *Acta Mater.* **49**, 4221 (2001).
- [2] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, P.P. Rodríguez, E.H. Vocabnegra, M.L. Nó, J. San Juan. *Acta Mater.* **52**, 3941 (2004).
- [3] В.И. Николаев, П.Н. Якушев, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев. *ПЖТФ* **36**, 83 (2010).
- [4] V.I. Nikolaev, G.A. Malygin, S.A. Pulnev, P.N. Yakushev, V.M. Egorov. *Mater. Sci. Forum.* **738/739**, 51 (2013).
- [5] В.И. Николаев, П.Н.Якушев, Г.А. Малыгин, А.И. Аверкин, А.В. Чириряка, С.А. Пульнев. *ПЖТФ* **40**, 3, 57 (2014).
- [6] Sh. Yang, T. Omori, C. Wang, Y. Liu, M. Nagasako, J. Ruan, R. Kainuma, K. Liu. *Sci. Rep.* **6**, 21754 (2016).
- [7] X. M. He, L.J. Rong, Zh. Liang, Y. Li. *J. Mater. Sci.* **40**, 5311 (2005).
- [8] M. Wang, M. Jiang, G. Liao, Sh. Guo, X. Zhao. *Progr. Nature Sci.* **22**, 2, 130 (2012).
- [9] C. Picornel, J. Pons, A. Paulsen, J. Frenzel, V. Kaminskii, K. Sapozhnikov, J. Van Humbeeck, S. Kustov. *Scripta Mater.* **180**, 23 (2020).
- [10] V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, P.N. Yakushev, V.M. Krymov, S.B. Kustov. *Intermetallics* **119**, 106709 (2020).
- [11] F. Xiao, M. Jin, J. Liu, X. Jin. *Acta Mater.* **96**, 292 (2015).
- [12] D. Zhao, F. Xiao, F. Nie, D. Cong, W. Sun, J. Liu. *Scripta Mater.* **149**, 6 (2018).

- [13] P. Czaja, R. Chulist, T. Tokarsky, T. Czeppe, Y.I. Chumlyakov, E. Cesari. *J. Mater. Sci.* **53**, 10383 (2018).
- [14] Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, А.И. Аверин, А.П. Зограф. *ФТТ* **58**, 2400 (2016).
- [15] Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, И.М. Крымов, С.А. Пульнев, С.И. Степанов. *ЖТФ* **89**, 873 (2019).
- [16] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **45**, 1491 (2003).
- [17] Sh. Yang, Y. Liu, C. Wang, X. Liu. *Acta Mater.* **60**, 4255 (2012).
- [18] Y. Wu, J. Wang, Ch. Jiang, H. Xu. *Intermetallics* **97**, 42 (2018).
- [19] A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan, M.L. Nó. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 101907 (2007).
- [20] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **45**, 327 (2003).
- [21] J. López-García, I. Unzueta, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte et al. *Intermetallics* **94**, 133 (2018).
- [22] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 1310 (2019).
- [23] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [24] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 288 (2019).
- [25] N. Nishida, T. Honma. *Scripta Mater.* **18**, 1293 (1984).
- [26] V.I. Zeldovich, G.A. Sobyagina, V.G. Pushin. *Scripta Mater.* **37**, 79 (1997).
- [27] Дж. Эшелби. *Континуальная теория дислокаций*. Мир, М. (1963). 247 с.
- [28] D.Y. Li, L.Q. Chen. *Acta Mater.* **45**, 471 (1997).
- [29] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 2110 (2019).
- [30] Y. Wu, J. Wang, C. Jiang, H. Xu. *Intermetallics* **97**, 42 (2018).

Редактор Е.Ю. Флегонтова