

01;05

Размерные эффекты при мартенситной деформации сплавов с памятью формы

© Г.А. Малыгин

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

(Поступило в Редакцию 19 февраля 2009 г.)

В рамках теории размытых мартенситных переходов проанализировано влияние размеров зерен и толщины пленок на параметры мартенситных переходов и деформационное поведение сплавов с памятью формы. Количественное сопоставление вытекающих из теории соотношений с экспериментальными данными показало, что особенно чувствительным к размерному фактору является кинетика превращения, связанная с механизмом роста и сокращения мартенситных ламелей путем перемещения по их границам ступенек (дислокаций) превращения.

PACS: 62.20.-x, 62.20.Fe, 81.30.Kf

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) являются перспективными материалами для создания наносенсорных и микроприводных функциональных [1], а также силовых [2] устройств. Поэтому важное значение имеет исследование влияния размерного фактора на параметры мартенситных переходов в этих сплавах и на деформационное и силовое поведение изготовленных из них тонких пленок [3–6], микростолбиков (micropillars) [7], а в поликристаллических образцах — изучение влияния размеров кристаллитов на параметры перехода [8–10]. Как показывают эксперименты, снижение толщины пленок и уменьшение размеров зерен в поликристаллах сопровождается тремя эффектами: снижением критической (характеристической) температуры мартенситного превращения [3,8–10], уменьшением размытия перехода по температуре [3,6] и существованием критической толщины пленки [4] или размера зерен [8–10], меньше которых мартенситного превращения в сплаве не происходит. В зависимости от сплава и его состава критические значения толщины пленки и размера зерен могут варьироваться в широких пределах, от 10–100 nm [4,7,11] до 1–100 μm [8–10].

Теория размерных эффектов в сплавах с ЭПФ разработана в [12]. Она базируется на теории размытых мартенситных переходов [13], которая учитывает не только термодинамические факторы, влияющие на равновесие фаз, но и структурные факторы, влияющие на кинетику перехода [6,12]. Целью настоящего сообщения является сравнение вытекающих из теории [12] соотношений с экспериментальными данными, касающимися влияния толщины пленок и размеров кристаллитов на деформационное поведение и параметры мартенситных переходов в сплавах с ЭПФ.

1. Критическая температура и размытие перехода

Как было показано в [12], влияние толщины пленки (или диаметра образца) D и размера зерна d на парамет-

ры мартенситного перехода оказывается существенным, когда характерный размер зародыша новой фазы l становится сопоставим с толщиной пленки или величиной зерна. Для объема критического зародыша ω в этом случае имеем соотношение

$$\omega(d, D) = \omega_0 \left(1 + \frac{l^2}{d^2} + \frac{l}{D} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где ω_0 — размер зародыша в толстой пленке или крупнозернистом поликристалле. Из соотношения (1) следует, что в тонкой пленке ($D \ll \lambda$) или мелкозернистом ($d \ll \lambda$) сплаве критический размер зародыша уменьшается как $\omega \sim D$ или $\omega \sim d^2$. Очевидно, что размерный эффект в рассматриваемом случае влияет на равновесие фаз, т.е. связан с термодинамикой перехода.

Влияние размерного фактора на кинетику мартенситного перехода обусловлено тем, что рост новой фазы (мартенситной — при прямом переходе, аустенитной — при обратном) в виде пластинок (ламелей) происходит путем движения ступенек высотой h на расстоянии λ вдоль межфазных границ [13]. Это расстояние зависит от структуры сплава и наличия в нем препятствий для движения ступенек. В случае пленки толщиной D или поликристалла с размером зерен d , сопоставимым с расстоянием λ , последние будут ограничивать длину пробега ступенек и тем самым влиять на кинетику и параметры перехода, а именно на его критическую (характеристическую) температуру T_c [12–14],

$$T_c(d, D) = T_{c0} \left[1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega(d, D)} \times \ln \left(\frac{2k_0}{(1 - k_a/3) + \lambda/d + \lambda/D} - 1 \right) \right], \quad (2)$$

и на размытие перехода по температуре

$$\Delta T_M(d, D) = \Delta T_{M0} \left(1 + \frac{l^2}{d^2} + \frac{l}{D} \right) \left[1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega(d, D)} \times \ln \left(\frac{2k_0}{(1 - k_a/3) + \lambda/d + \lambda/D} - 1 \right) \right]^2. \quad (3)$$

В (2) и (3) T_{c0} и $\Delta T_{M0} = 4kT_{c0}^2/q\omega_0$ — соответственно критическая температура и размытие перехода в толстой пленке или крупнокристаллическом сплаве, q — теплота перехода, k — постоянная Больцмана, $k_0 = h\lambda^2 n$ и n — соответственно относительная плотность стоков (источников) ступенек в объеме $h\lambda^2$ и их объемная плотность, $k_a = h_a/h$ — коэффициент аннигиляции ступенек разных знаков, h_a — расстояние аннигиляции. В соотношении (2) выражение перед знаком логарифма определяет влияние размерного фактора на термодинамику перехода, а выражение под знаком логарифма — на его кинетику.

На рис. 1 кривая демонстрирует в координатах $T_c(d)/T_{c0} - d/\lambda$ зависимость критической температуры мартенситного перехода от размера зерен в толстом

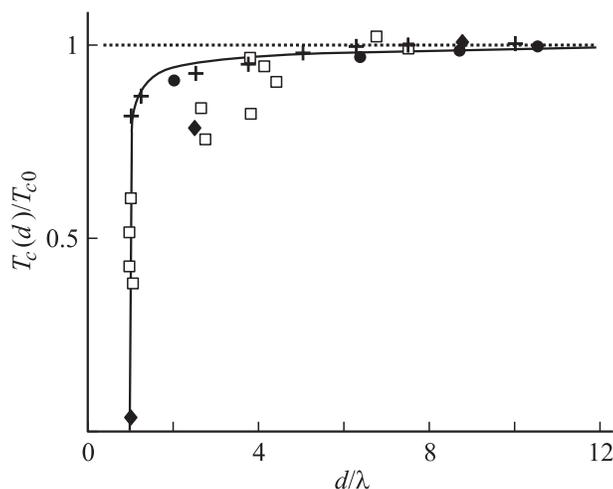


Рис. 1. Зависимость критической температуры мартенситного перехода T_c от размера зерна d , согласно соотношению (2). Экспериментальные точки — зависимости $T_c(d)$ в сплавах Cu–Zn–Sn и Fe–Ni–C (см. таблицу).

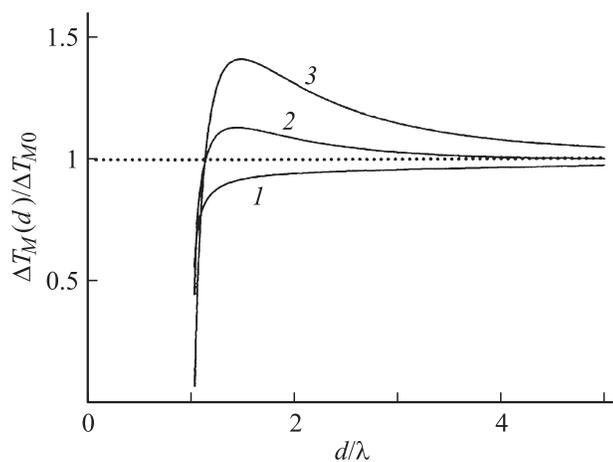


Рис. 2. Зависимость размытия мартенситного перехода по температуре ΔT_M от размера зерна d , согласно выражению (3) при разных соотношениях параметров l и λ : $\lambda/l = 2$ (1), 1 (2), 2/3 (3).

образце ($D/d \gg 1$), согласно выражению (2). При расчете предполагалось, что $l/d \ll 1$, $l/D \ll 1$, $\omega(d) \approx \omega_0$, $q\omega_0/kT_{c0} = 20$, $k_a = 1$, $k_0 = 2/3$. На рис. 1 приведены также экспериментальные зависимости $T_c(d)$ для поликристаллических образцов сплава с ЭПФ Cu–Zn–Sn и сплавов Fe–Ni–C различного состава, претерпевающих мартенситное превращение.

Знак	T_{c0} , К	λ , μm	Сплав	Источник
•	275	250	Cu–34%Zn–4%Sn	[8]
◆	120	22	Fe–31%Ni	[9]
□	165	21	Fe–31%Ni–0.28%C	[10]
+	223	20	Fe–24%Ni–0.5%C	[10]

В таблице указаны составы сплавов и значения температуры T_{c0} и расстояний λ в этих сплавах, определяющих критический размер зерна $d_c = \lambda$, меньше которого мартенситного превращения в сплаве не происходит даже при самой низкой температуре (4.2 К). Из таблицы видно, что в сплаве Cu–Zn–Sn критический размер равен $250 \mu\text{m}$, а в сплавах Fe–Ni–C независимо от их состава он близок к $21 \mu\text{m}$, в то время как критические температуры крупнокристаллических образцов этих сплавов T_{c0} существенно различаются. Очевидно, что при снижении толщины пленок зависимость $T_c(D)$ должна иметь аналогичный зависимости $T_c(d)$ вид.

Из выражения (3) следует, что утонение пленки или измельчение зерен влияет на термодинамику перехода, увеличивая его размытие по температуре, а влияние этих факторов на кинетику перехода, наоборот, способствует сужению температурного интервала мартенситного превращения. Какой из этих факторов (термодинамический или кинетический) превалирует, зависит от соотношения между характерным размером зародыша новой фазы l и расстоянием свободного пробега ступенек превращения вдоль межфазных границ λ .

На рис. 2 приведены зависимости $\Delta T_M(d)$ при различных соотношениях между размерами зародышей и расстоянием свободного расширения ступенек превращения. Видно, что, когда $\lambda/l > 1$ (кривая 1), кинетический фактор доминирует во всем диапазоне вариации размеров зерен, а при $\lambda/l \leq 1$ (кривые 2 и 3) имеется диапазон размеров, когда измельчение зерен вызывает рост величины размытия, но по мере приближения к критическому размеру зерна $d_c = \lambda$ доминирующим становится кинетический фактор, и размытие резко снижается.

В настоящее время отсутствуют систематические данные по влиянию толщины пленки или размера зерен на размытие мартенситного перехода по температуре.

Имеются лишь отдельные наблюдения [3,5,6], позволяющие заключить, что в случае утонения пленок этот размерный эффект имеет место.

2. Псевдоупругая деформация

Снижение критической температуры мартенситного перехода из-за размерного фактора означает, что тонкие пленки и мелкокристаллические сплавы и их объемные и крупнокристаллические аналоги находятся при прочих равных условиях в разных фазовых состояниях. Чтобы наглядно продемонстрировать это, на рис. 3 приведены зависимости относительной доли (концентрации) мартенсита в сплаве φ_M от толщины пленки D при разных значениях температуры T в отсутствие внешнего напряжения и гистерезиса превращения ($\sigma = \Delta\sigma_f = 0$), рассчитанные с учетом зависимости критической (характеристической) температуры перехода T_c от D , согласно соотношению [12,13]

$$\varphi_M(T, \sigma, D) = \left[1 + \exp\left(\frac{\omega_0 q}{kT_{c0}} \left(\frac{T - T_c(D)}{T_c(D)} - \frac{\sigma \mp \Delta\sigma_f}{\sigma_m}\right)\right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где $\sigma_m = q/\xi$, ξ — деформация кристаллической решетки при ее структурной перестройке в процессе мартенситного превращения, $2\Delta\sigma_f$ — силовой гистерезис превращения. При расчете использовались те же значения параметров, что и при расчете кривых на рис. 1 и 2. Предполагалось также, что пленка представляет собой монокристалл или размер зерен в ней достаточно велик ($d/D \gg 1$).

Из рис. 3 видно, что независимо от доли мартенсита в относительно толстой ($D/\lambda \gg 1$) пленке при приближении к ее критической толщине $D_c = \lambda$ концентрация мартенсита начинает сильно снижаться и становится

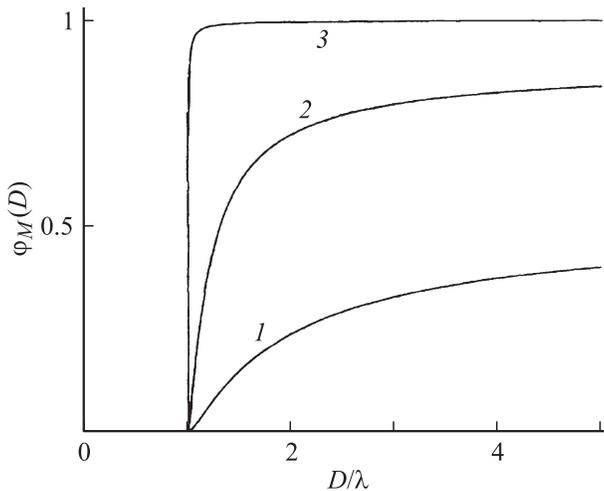


Рис. 3. Зависимость относительной доли мартенсита в пленке φ_M от ее толщины D , согласно выражению (4) при разных температурах: $T/T_{c0} = 1$ (1), 0.9 (2), 0.7 (3).

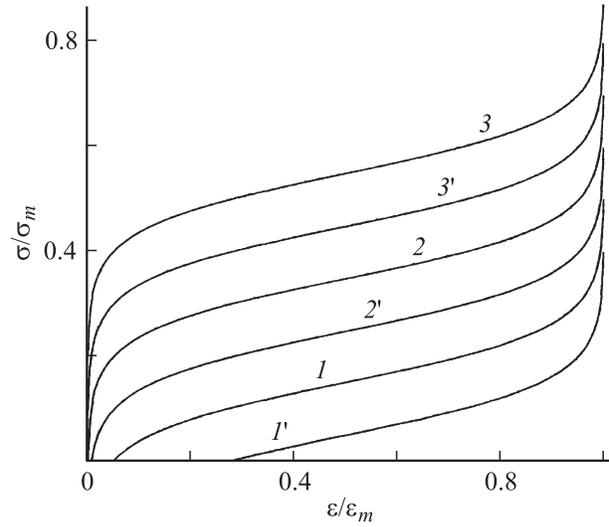


Рис. 4. Кривые псевдоупругой деформации сплава с ЭПФ при нагрузке (1–3) и разгрузке (1'–3') образца, согласно уравнению (5), при температуре $T/T_{c0} = 1.1$ и относительных размерах зерен $d/\lambda = 10$ (1, 1'), 1.1 (2, 2'), 1.01 (3, 3').

равной нулю при достижении критической толщины. Особенно резко это снижение происходит, когда пленка находится полностью в мартенситном состоянии, т.е. при температуре существенно ниже критической T_{c0} для толстой пленки (кривая 3).

В [8] найдено, что измельчение зерен в сплаве Cu–Zn–Sn приводит к сильному возрастанию напряжений течения при псевдоупругой деформации этого сплава. Псевдоупругая (мартенситная) деформация ε сплава с ЭПФ зависит от относительной доли мартенсита в сплаве и определяется в рассматриваемом случае соотношением $\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M(T, \sigma, d, D)$, где $\varepsilon_m = \xi$. Принимая во внимание формулу (4), зависимость напряжения течения σ от величины псевдоупругой деформации ε можно записать в явной форме

$$\frac{\sigma(\varepsilon, T, d, D)}{\sigma_m} = \frac{\pm \Delta\sigma_f}{\sigma_m} + \frac{T - T_c(d, D)}{T_c(d, C)} + \frac{kT_{c0}}{q\omega_0} \ln\left(\frac{\varepsilon/\varepsilon_m}{1 - \varepsilon/\varepsilon_m}\right), \quad (5)$$

где критическая температура T_c определяется соотношением (2).

На рис. 4 приведены рассчитанные, согласно уравнению (5), кривые псевдоупругой деформации толстого образца ($D/c \gg 1$) при его нагрузке (кривые (1–3)) и разгрузке (кривые (1'–3')) при температуре $T/T_{c0} = 1.1$, $\Delta\sigma_f = 0.05$ и трех различных размерах зерен d . Остальные параметры были такими же, что и выше. Видно, что уменьшение величины зерен действительно приводит к росту напряжений течений и исчезновению остаточной деформации при разгрузке образцов вследствие перехода мартенсита в аустенит в мелкозернистых ($d \approx \lambda$) образцах.

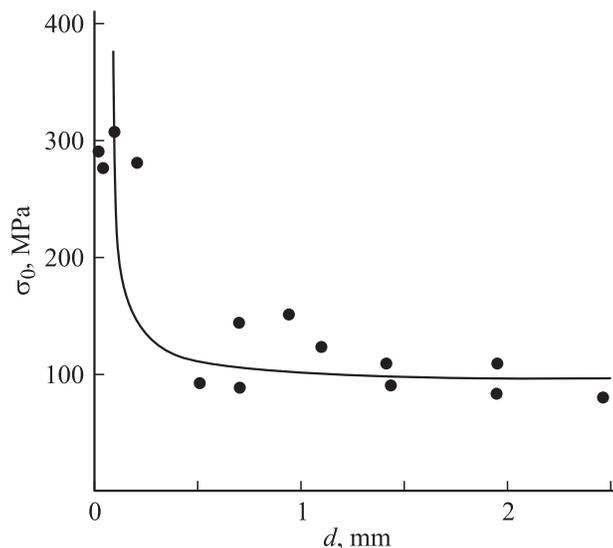


Рис. 5. Зависимость напряжения начала мартенситной деформации сплава Cu–Zn–Sn σ_0 от размера зерна d [8]. Кривая — согласно уравнению (5).

На рис. 5 приведена зависимость напряжений начала мартенситной деформации σ_0 сплава Cu–Zn–Sn от размера зерен d при псевдоупругой деформации изготовленных из него образцов толщиной $D = 0.55$ mm [8]. Видно, что, когда размер зерен становится соизмерим с толщиной образца и расстоянием свободного расширения мартенситных ступенек на межфазных границах $\lambda = 250 \mu\text{m}$ (см. таблицу), напряжение σ_0 начинает резко возрастать и при $d \approx 100 \mu\text{m}$ втрое превышает это напряжение в крупнокристаллическом образце. Кривая на этом рисунке построена в соответствии с уравнением (5) при следующих значениях переменных ($T/T_{c0} = 1/1$, $\varepsilon = 0.2\%$, $D = 0.55$ mm) и параметров ($\varepsilon = 6\%$, $\sigma_m = 900$ MPa, $\Delta\sigma_f = 180$ MPa, $\lambda = 250 \mu\text{m}$, $k_0 = 1.8$, $k_a = 1$).

Таким образом, результаты работы показывают, что размерный фактор оказывает существенное влияние на параметры мартенситных переходов в сплавах с ЭПФ и на их деформационное и силовое поведение. Согласно теории [12,13], особо чувствительной к размерному фактору оказывается кинетика мартенситного превращения, что подтверждает сделанное в настоящей работе сопоставление экспериментальных данных и количественных соотношений, следующих из теории.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 07-08-00722-а.

Список литературы

- [1] *Spearing S.M.* // Acta Mater. 2000. Vol. 48. N 1. P. 179–191.
- [2] *Пульнев С.А., Николаев В.И., Кузьмин С.Л., Малыгин Г.Ф., Шнейцман В.В., Никаноров С.П.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. С. 42–46.
- [3] *Kuninori T., Sakeda E., Hashimoto H.* // Mater. Trans. JIM. 1996. Vol. 37. N 7. P. 1404–1407.

- [4] *Kajiwara S., Ono S., Honma K.* // Phil. Mag. A. 1991. Vol. 63. N 5. P. 625–632.
- [5] *Roytburd A.L., Kim T.S., Su Q., Slutsker J., Wuttig M.* // Acta Mater. 2000. Vol. 46. N 14. P. 5095–5099.
- [6] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 7. С. 1286–1291.
- [7] *San Juan J.M., No M.L., Schuh C.A.* // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. N 2. P. 272–278.
- [8] *Dvorak I., Hawbolt E.B.* // Metall. Trans. A. 1975. Vol. 6. N 1. P. 95–99.
- [9] *Kajiwara S.* // Metall. Trans. A. 1986. Vol. 17. N 10. P. 1693–1702.
- [10] *Unemoto M., Owen W.S.* // Metall. Trans. A. 1975. Vol. 5. N 9. P. 2041–2046.
- [11] *Waitz T., Kazukhanov V., Karnthaler H.P.* // Acta Mater. 2004. Vol. 52. N 1. P. 137–147.
- [12] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 8. С. 1480–1485.
- [13] *Малыгин Г.А.* // УФН. 2001. Т. 171. Вып. 2. С. 187–212.
- [14] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1469–1473.