

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 проявляется 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 противоречи-

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.

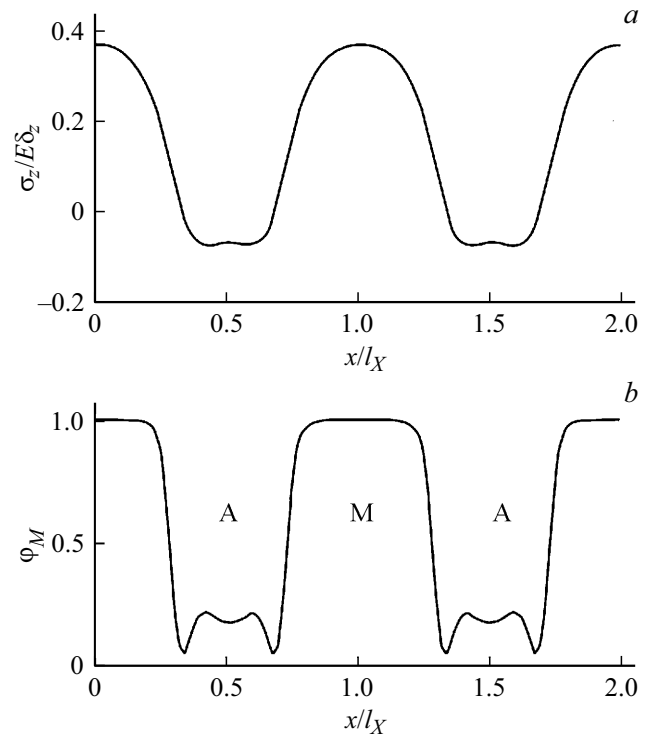


Рис. 1. Упругие напряжения $\sigma_z/E\delta_z$ в кристалле с объемной концентрацией дисперсных наночастиц 9% (а) и соответствующее распределение в нем мартенсита при температуре $T = 1.05T_{c0}$ (б) [16], δ_z — деформация несоответствия частиц и матрицы, E — модуль Юнга матрицы.

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,

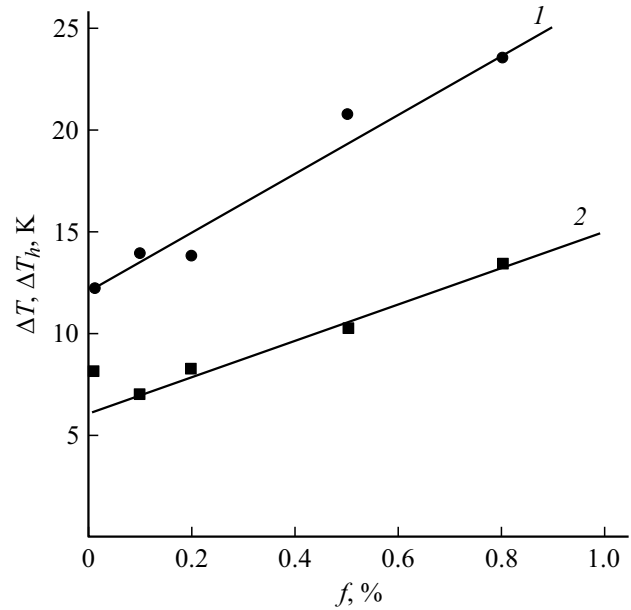


Рис. 2. Зависимости температурного интервала (1) и гистерезиса (2) мартенситного перехода в сплаве Ni–Mn–Sn–Tb от концентрации преципитатов Tb размером 10 nm [29,30].

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-

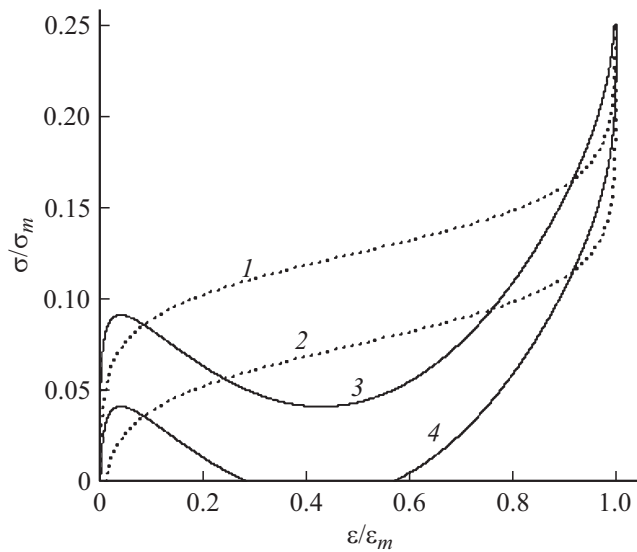


Рис. 3. Кривые псевдоупругой деформации кристалла сплава с ЭПФ в координатах $\sigma/\sigma_m - \epsilon/\epsilon_m$ согласно уравнению (7а) в отсутствие (пунктиры 1 и 2) и в присутствии (кривые 3 и 4) в сплаве дисперсных наночастиц.

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, b 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, b), 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

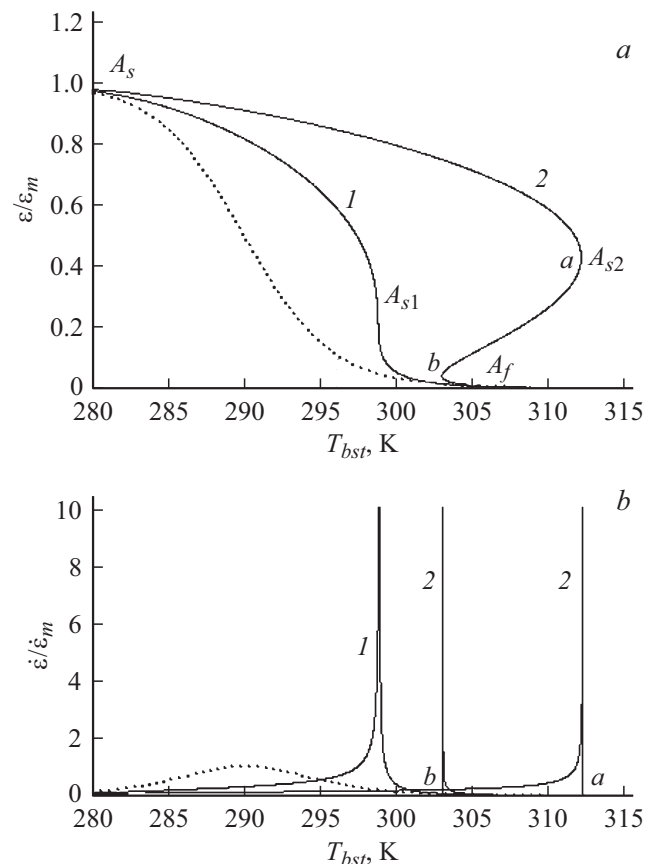


Рис. 4. Зависимости деформации (а) и скорости деформации ПФ (b) от температуры T_{bst} (10) согласно уравнениям (9) и (11) в отсутствие в сплаве наночастиц (пунктиры) и при их наличии с концентрацией 0.34% (кривые 1) и 2% (кривые 2).

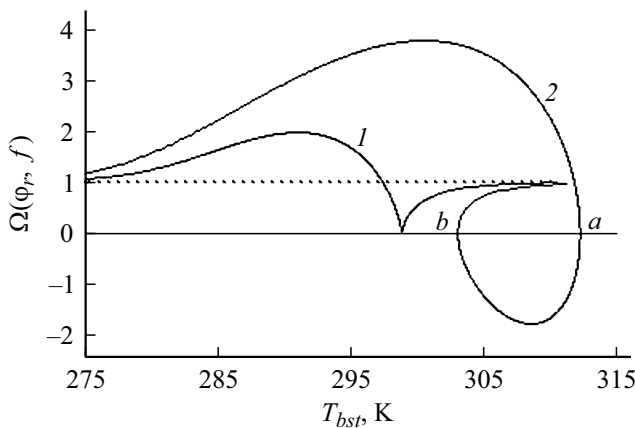


Рис. 5. Зависимость знаменателя (12) формулы (11) от температуры T_{bst} (10) в отсутствие в сплаве наночастиц (пунктир) и при их наличии с концентрацией 0.34% (кривая 1) и 2% (кривые 2).

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