

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 669.295.5: 669.296.5

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ****А. Г. Хунджуа, Е. А. Бровкина, А. Г. Птицын***(кафедра физики твердого тела)*

E-mail: khundjua@mail.ru, el-brov@rambler.ru

**Предложена схема для оценки возможности реализации эффекта памяти формы в мартенситных сплавах с неупорядоченной решеткой. Анализ ориентационных соотношений между решетками аустенита и мартенсита позволяет выявить те из них, которые допускают формирование самоаккомодационных комплексов — важной составляющей механизма эффекта памяти. Данная схема была применена к сплаву  $Ti_{48}Zr_{48}Nb_4$ , в котором формируется две мартенситные фазы: гексагональный  $\alpha'$ - и орторомбический  $\alpha''$ -мартенситы. Сделан вывод о возможной реализации эффекта памяти формы для  $\alpha''$ -фазы, что согласуется с литературными данными.**

Создание материалов с особыми физическими свойствами необходимо для развития новых отраслей техники и является одной из актуальных задач физики металлов. К перспективным материалам относятся сплавы с эффектом памяти формы, который наблюдается в большой группе интерметаллических соединений AgCd, AuCd, CuZn, AgZn, CuAuZn<sub>2</sub>, TiAu, TiPt, TiPd, TiNi и твердых растворов Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Mn-Cu, Mn-Fe, In-Tl, Fe-Pd [1, 2].

Эффект памяти формы состоит в восстановлении первоначальной геометрической формы посредством нагревания образца после его неупругой деформации. В основе механизма эффекта памяти формы лежит фазовое превращение мартенситного типа. Мартенситное превращение является бездиффузионным превращением, протекающим по сдвиговому механизму. В процессе охлаждения высокотемпературная фаза (аустенит) в результате фазового превращения I рода переходит в низкотемпературную фазу (мартенсит) [1]. Мартенситное превращение может быть индуцировано и внешним механическим воздействием.

Необходимым условием реализации эффекта памяти является кристаллографическая обратимость мартенситного превращения. Такая обратимость имеет место только при термоупругой кинетике превращения, когда кристаллы мартенсита растут со скоростью, соответствующей скорости охлаждения, путем скольжения межфазной границы. В частности, их рост останавливается при прекращении охлаждения, а последующий нагрев приводит к движению межфазной границы в обратную сторону и сопровождается уменьшением размеров кристаллов мартенсита.

Термоупругость мартенситного превращения присуща всем без исключения сплавам с упорядоченной кристаллической решеткой высокотемпературной фазы (аустенита). Можно сказать, что термоупругость — закономерная особенность мартенситных превращений в упорядоченных сплавах. Термоупругость связана с тем, что реализация обратного превращения не по тому же самому пути, а по кристаллографически эквивалентному приведет к нарушению упорядоченного расположения атомов в исходной структуре аустенита, что энергетически невыгодно.

Однако в сплавах с неупорядоченной кристаллической решеткой высокотемпературной фазы этот механизм реализации термоупругости работать не может. Тем не менее в ряде сплавов с неупорядоченной решеткой, таких как Mn-Cu, In-Tl, Fe-Pd, Ti-Ta [1, 3], термоупругость наблюдается, и ее возможным механизмом может быть наследование структурных дефектов — дислокаций. Статические структурные дефекты, в том числе и дислокации, в процессе мартенситного превращения наследуются структурой мартенсита при прямом превращении и структурой аустенита при обратном. Реализация обратного превращения не по прямому, а по кристаллографически эквивалентному пути приводит к преобразованию наследуемых дислокаций в дислокации, не свойственные данной кристаллической структуре, т.е. энергетически невыгодные. Именно такой механизм отвечает за двусторонний эффект памяти формы [1]. Однако реализация двустороннего эффекта памяти формы требует специальной термомеханической обработки образцов, например отжига под нагрузкой, который приводит к формированию текстурированной системы

структурных дефектов — дислокаций или частиц фазы выделения. Поэтому сомнительно, что наследованием дислокаций можно одновременно обосновать термоупругий характер мартенситных превращений в одних неупорядоченных сплавах (Mn–Cu, In–Ti, Fe–Pd) и отсутствие термоупругости в других неупорядоченных сплавах (Fe–Ni, Ti–V, Zr–Nb и многие сплавы на основе железа, титана, циркония и прочих полиморфных элементов).

Возможно, следует обратить внимание на особенности двойникования мартенсита в сплавах этих систем. Двойникование кристаллов мартенсита является характерной особенностью, свойственной как термоупругому, так и нетермоупругому превращению. Другой характерной особенностью является наличие строгого ориентационного соотношения между кристаллическими решетками аустенита и мартенсита, которое обычно записывается путем указания параллельных плоскостей и направлений, лежащих в этих плоскостях:

$$\{H, K, L\}\{h, k, l\}_a \parallel \{H', K', L'\}\{h', k', l'\}_m.$$

В зависимости от сингонии кристалла аустенитной фазы ориентационное соотношение допускает реализацию нескольких (до 24) кристаллографически эквивалентных вариантов взаимной ориентации решеток.

Операция двойникования кристаллов мартенсита изменяет ориентационное соотношение, причем может иметь место либо кратное увеличение (обычно удвоение) числа вариантов взаимной ориентации решеток, либо их общее число останется неизменным. Последний случай реализуется, если плоскость двойникования кристаллов мартенсита оказывается параллельной одной из плоскостей симметрии аустенита (для кубической решетки это плоскости типа  $\{110\}$  и  $\{100\}$ ). Двойникование в этом случае переводит один вариант ориентационного соотношения в другой кристаллографически эквивалентный — при этом дополнительные рефлексы от двойников на дифракционных картинах не появляются [4]. Именно такая ситуация имеет место при двойниковании термоупругого мартенсита в сплавах как с упорядоченной, так и с неупорядоченной решеткой.

В отсутствие внешней анизотропии, например полей упругих напряжений, кристаллографически эквивалентные варианты ориентационного соотношения реализуются равновероятно, что приводит к минимизации упругой энергии на уровне монокристалла или зерна поликристалла. В сплавах с термоупругим превращением минимизация упругой энергии достигается на более низком масштабном уровне. Двойникование кристалла мартенсита, первоначально представляющего собой один вариант ориентационного соотношения, приводит к формированию так называемого самоаккомодационного комплекса — совокупности кристаллов мартенсита в нескольких эквивалентных вариантах ориентационного соотношения.

Например, для сплава Mn–Cu с неупорядоченной решеткой микроструктурные исследования показали наличие двойниковой структуры кристаллов мартенсита, состоящей из двойников двух уровней — грубых и тонких [5]. Границами грубых двойников служат плоскости типа  $\{110\}$ . В свою очередь грубые двойники состоят из тонких с плоскостями двойникования  $\{110\}$ , лежащими под углом  $60^\circ$  к границам грубых двойников. Формирование такой двойниковой структуры происходит вследствие кристаллографических особенностей мартенситного превращения гранецентрированной кубической решетки в тетрагональную ( $\Gamma_{2C} \rightarrow \Gamma_{2T}$ ), реализуемого посредством сдвиговой волны с волновым вектором  $k = \frac{1}{2}\{110\}\{1\bar{1}0\}$ . Инвариантной плоскостью при таком механизме превращения является плоскость  $\{110\}$ , что и обуславливает образование тонких двойников: колоний кристаллов, в которых ось «с» решетки исходного кристалла мартенсита перпендикулярна оси «с» решетки двойникованной области. Грубый двойник представляет собой совокупность тонких двойников.

Двойниковая структура такого типа делает возможной высокую подвижность границ, поскольку при малых степенях тетрагональности изменение направления оси «с» при перемещении границы двойников приводит к незначительным смещениям атомов. Металлографическое наблюдение движения двойниковых границ в поле внешних напряжений подтверждает их высокую подвижность. Как и в других сплавах с эффектами памяти формы, перемещение двойниковых границ при воздействии внешней нагрузки приводит к росту двойников одного типа за счет сокращения размеров других с формированием в пределе монодоменного кристалла мартенситной фазы. Этот процесс является кристаллографически обратимым, что и делает возможным возникновение эффекта памяти, в том числе и при деформации в области температур ниже  $M_f$ .

Ключевую роль в вопросе об обратимости мартенситного превращения играет когерентность межфазной границы, потеря которой делает кристаллографическую обратимость невозможной. Потеря когерентности диктуется накоплением упругих напряжений в процессе прямого мартенситного превращения и их релаксацией, которая в сплавах с нетермоупругим превращением не ограничивается двойникованием кристаллов мартенсита с образованием самоаккомодационных комплексов, а протекает как посредством двойникования, так и посредством скольжения. Поскольку деформация скольжением не является обратимой, мартенситное превращение в таких сплавах не может быть термоупругим.

Таким образом, не исключено, что вопрос о термоупругости мартенситного превращения может быть решен из геометрических соображений путем

анализа известного ориентационного соотношения по следующей схеме.

1. Расчет матрицы перехода от базиса решетки мартенсита к базису решетки аустенита (необходимо знать параметры решетки аустенитной и мартенситной фаз, а также ориентационное соотношение).

2. Расчет с помощью матрицы перехода индексов плоскостей решетки мартенсита, параллельных плоскостям типа  $\{110\}$  и  $\{100\}$  кубической решетки аустенита.

3. Рационализация полученных индексов плоскостей (эта операция необходима, так как полученные в п. 2 индексы в общем случае представляют собой тройку иррациональных чисел, которые следует округлять, чтобы получить индексы реальной плоскости, по которой возможно проводить двойникование).

4. Если округление не требуется и полученные в п. 2 индексы соответствуют реальной плоскости двойникования, то следует проверить, возможно ли двойникование мартенсита по этой плоскости; при положительном ответе для реализации механизма термоупругости нет препятствий.

5. Если округление необходимо, то необходимо определить величину угла поворота, которому данное округление соответствует, и оценить возможность его реализации в процессе мартенситного превращения — механизм мартенситного превращения предусматривает в том числе и поворот кристалла как целого.

6. Если поворот кристалла как целого, рассчитанный в п. 5, не согласуется с механизмом перестройки решетки при мартенситном превращении, то термоупругость маловероятна.

Приведенная выше схема была применена для анализа ориентационных соотношений, реализуемых при мартенситных превращениях в сплавах на основе титана и циркония. Высокотемпературная  $\beta$ -фаза в сплавах на основе титана и циркония с  $d$ -переходными элементами имеет неупорядоченную ОЦК структуру, которая в процессе закалки претерпевает мартенситное превращение с формированием мартенситов  $\alpha'$  и  $\alpha''$ . Конкретные данные о составе сплавов и параметрах решетки мартенситных фаз приведены в [6]. При этом в ряде сплавов имеет место эффект памяти формы, механизм которого связывают с обратным мартенситным превращением  $\alpha'' \rightarrow \beta$  [7]. Вопрос о том, почему эффект памяти формы имеет место только в сплавах с мартенситом  $\alpha''$  и не наблюдается ни в одном из сплавов с мартенситом  $\alpha'$ , представляет определенный интерес. Дело в том, что мартенситы  $\alpha'$  и  $\alpha''$  реализуются в одних и тех же системах в близких (а иногда и перекрывающихся) концентрационных интервалах и имеют сходный атомный механизм формирования.

В качестве конкретных объектов расчета был взят сплав  $Ti_{48}Zr_{48}Nb_4$  (48 ат.% Ti, 48 ат.% Zr,

4 ат.% Nb), исследованный в нашей лаборатории. По данным рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии, в закаленном сплаве обнаружены высокотемпературная ОЦК (объемоцентрированная)  $\beta$ -фаза, гексагональный  $\alpha'$ -мартенсит, орторомбический  $\alpha''$ -мартенсит и атермическая  $\omega$ -фаза. Параметры решетки аустенитной и мартенситных фаз соответственно равны  $a_\beta = 0.326$  нм;  $a_{\alpha'} = 0.299$  нм,  $c_{\alpha'} = 0.453$  нм,  $c/a = 1.515$ ;  $a_{\alpha''} = 0.319$  нм,  $b_{\alpha''} = 0.534$  нм,  $c_{\alpha''} = 0.458$  нм. Кристаллические решетки  $\beta$ - и  $\alpha'$ -фаз ориентированы друг относительно друга в соответствии с хорошо известным соотношением Бургерса:

$$\{110\}\{1\bar{1}1\}_\beta \parallel \{001\}\{110\}_{\alpha'}.$$

Точно так же записывается ориентационное соотношение между решетками  $\beta$ -фазы и  $\alpha''$ -мартенсита (только решетка мартенсита не гексагональная, а орторомбическая).

Известно, что в ГПУ (гексагональных плотноупакованных) металлических структурах двойникование всегда протекает по плоскостям  $\{102\}$ . С учетом последнего расчет по предложенной схеме показал, что двойникование ГПУ  $\alpha'$ -мартенсита не может приводить к переходу к другому варианту ориентационного соотношения, так как плоскости  $\{102\}$  мартенсита не параллельны плоскостям симметрии решетки аустенита. Минимальный угол между плоскостью двойникования мартенсита и плоскостью симметрии решетки аустенита составляет  $5.7^\circ$ . Таким образом, создание самоаккомодационных комплексов при мартенситном превращении  $\beta \rightarrow \alpha'$  происходить не может и ожидать термоупругий эффект не следует.

Другой результат получается для  $\alpha''$ -мартенсита. Расчет показывает, что при двойниковании мартенсита по плоскости  $(1\bar{1}1)_{\alpha''}$  эта плоскость составляет с одной из плоскостей симметрии решетки аустенита угол менее  $1^\circ$ . Кроме того, известно, что отношение параметров  $a/b$  решетки мартенсита  $\alpha''$  может слегка меняться в зависимости от состава. В статье [6] приводится график зависимости параметров решетки  $\alpha''$ -мартенсита. Из графика следует, что в интервал приведенных значений  $a/b$  попадает и то значение, для которого плоскость симметрии строго параллельна плоскости двойникования.

Таким образом, приведенная схема анализа ориентационных соотношений дает удовлетворительное объяснение существованию эффекта памяти формы, связанного с мартенситными превращениями в неупорядоченных твердых растворах на основе титана и циркония.

#### Литература

1. Ооцука К, Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы М., 1990.

2. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М., 1992.
3. Ping D.H., Cui C.Y., Yin F.X., Yamabe-Mitarai Y. // *Scr. mater.* 2006. **54**. P. 1305.
4. Хунджуа А.Г. Введение в структурную физику сплавов с эффектами памяти формы. М., 1991.
5. Винтайкин Е.З., Удовенко В.А., Литвин Д.Ф. и др. // *Изв. вузов. Физика.* 1985. № 5. С. 104.
6. Добромислов А.В., Талуц Н.И. // *ФММ.* 1993. **76**, № 5. С. 132.
7. Федотов С.Г., Челидзе Т.В., Ковнеристый Ю.К., Санадзе В.В. // *ФММ.* 1985. **60**, № 3. С. 567.

Поступила в редакцию  
24.12.2007