ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Структура самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов в сплавах с эффектом памяти формы

А. Г. Хунджуа^{*a*}, Е. А. Бровкина^{*b*}, М. М. Мельников, А. Г. Птицын

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: ^a khundjua@mail.ru, ^bel-brov@yandex.ru

Статья поступила 16.06.2014, подписана в печать 02.09.2014.

В работе рассмотрена внутренняя структура самоаккомодационных комплексов, определяемая действующими плоскостями двойникования мартенситных кристаллов. Предложена методика анализа возможного строения самоаккомодационных комплексов в зависимости от сингонии мартенситных кристаллов и ориентационных соотношений между решетками аустенита и мартенсита.

Ключевые слова: эффект памяти формы, мартенситные превращения, двойникование, ориентационное соотношение, симметрия решетки мартенсита, самоаккомодационные комплексы.

УДК: 53.49.05:538.911. PACS: 61.50.ks.

Введение

В сплавах с эффектами памяти формы (ЭПФ) при наведении исходной неупругой деформации в области низких температур образец находится в однофазном мартенситном состоянии, и деформация реализуется посредством двойникования и роста одних доменов за счет других. Обратимость наведенной таким образом деформации предполагает двойниковую связь между разными кристаллографически эквивалентными вариантами мартенситных кристаллов. При наличии такой связи из исходного кристалла мартенсита путем двойникования возникает комплекс доменов, соответствующих нескольким вариантам ориентационного соотношения — самоаккомодационный комплекс (СК) [1]. Деформация формы, усредненная по такому комплексу, описывается почти единичной матрицей, т.е. компенсация формоизменения и минимизация упругой энергии происходит не только на уровне зерна поликристалла, но и на микроуровне СК мартенситных кристаллов.

Двойниковая связь в свою очередь возможна только в случае параллельности плоскости двойникования кристаллов мартенсита одной из плоскостей симметрии решетки аустенита [2, 3]. Выполнение последнего требования определяется ориентационным соотношением (ОС) между решетками аустенита и мартенсита, в том числе и сингонией мартенситных кристаллов. Перечисленные выше условия накладывают довольно жесткие требования на строение самоаккомодационных комплексов, в пределах которых двойниковосвязанными оказываются более двух кристаллографически эквивалентных вариантов ориентационных соотношений.

Морфология СК определяется внутренней структурой (задействованными плоскостями двойникования) и внешней огранкой (габитусными плоскостями). Прогнозирование внешней огранки малоэффективно (несмотря на большое количество работ по расчету плоскостей габитуса на основе различных вариаций феноменологической теории мартенситных превращений, успеха добиться удалось лишь в немногих случаях) и выходит за рамки настоящей работы. По-другому обстоит дело с внутренней структурой СК, так как в сплавах с ЭПФ аустенит всегда имеет кубическую решетку с фиксированной системой из девяти плоскостей симметрии. Параллельные им плоскости двойникования мартенсита должны пересекаться под фиксированными углами в 90, 60 и 45°, что для мартенситных кристаллов низкой (некубической) симметрии ограничивает число возможных плоскостей двойникования и позволяет прогнозировать внутреннее строение СК.

Вышеизложенное определило цель настоящей работы — анализ возможного внутреннего строения простейших СК с двумя и тремя плоскостями двойникования и сопоставление результатов с комплексами, экспериментально наблюдаемыми в сплавах с ЭПФ.

1. Методика анализа и расчетов

Двойникование переводит один вариант ориентационного соотношения в другой, кристаллографически эквивалентный вариант, только если плоскость двойникования мартенситного кристалла параллельна одной из плоскостей симметрии решетки аустенитной фазы [3]. Математически это условие сводится к матричному уравнению

$$\widehat{A}_i = \widehat{S}_i \widehat{A}_1 = \widehat{A}_1 \widehat{D}_{UVW} = \widehat{A} \widehat{D}_i, \qquad (1)$$

где \hat{A}_i — матрица одного из кристаллографически эквивалентных вариантов ОС (столбцы матрицы проекции базисных векторов решетки мартенсита на базис решетки аустенита), \hat{S}_i – оператор симметрии решетки аустенита, \hat{D}_{UVW} — оператор двойникования решетки мартенсита по плоскости (*UVW*).

Одна плоскость двойникования, удовлетворяющая условию (1), находится практически всегда (иначе наличие двойников не фигурировало бы в качестве основных закономерностей мартенситных превращений). Однако самоаккомодация предполагает все-таки совокупность большего числа различных доменов. Для существования четырех двойниково-связанных вариантов ОС требуется по крайней мере две разные плоскости двойникования кристаллов мартенсита. В общем случае наличия нескольких плоскостей двойникования с учетом замкнутости СК, т.е. необходимости после многократного двойникования возврата к исходному домену, должно выполняться соотношение

$$\widehat{A}_1\widehat{D}_1\widehat{D}_2\cdots\widehat{D}_n=\widehat{A}_1,$$
 или $\widehat{D}_1\widehat{D}_2\cdots\widehat{D}_n=\widehat{E},$ (2)

из которого ясно, что число n — четное. Так как $\widehat{D}_i = \widehat{A}^{-1}\widehat{S}_i\widehat{A}$, соотношение (2) принимает вид $\widehat{E} = \widehat{D}_1\widehat{D}_2\cdots\widehat{D}_n = \widehat{A}^{-1}\widehat{S}_1\widehat{S}_2\cdots\widehat{S}_n\widehat{A}$, т. е. при анализе произведение операторов двойникования \widehat{D}_i , вид которых зависит от сингонии решетки мартенсита, можно заменить произведением операторов симметрии кубической решетки.

24 оператора симметрии \hat{S}_i осуществляют поворот решетки аустенита вокруг осей симметрии 4, 2 и 3-го порядка на углы, кратные соответственно $2\pi/4$, $2\pi/2$, $2\pi/3$. Они могут быть выражены через три оператора поворота вокруг осей X, Y, Z на угол $\pi/2$:

$$\begin{split} \widehat{X} &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \widehat{Y} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \widehat{Z} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \\ \widehat{S}_{1} &= \widehat{E}, \qquad \widehat{S}_{2} &= \widehat{X}^{2}, \qquad \widehat{S}_{3} &= \widehat{Y}^{2}, \qquad \widehat{S}_{4} &= \widehat{Z}^{2}, \\ \widehat{S}_{5} &= \widehat{Z}\widehat{X}^{2}, \qquad \widehat{S}_{6} &= \widehat{Z}\widehat{Y}^{2}, \qquad \widehat{S}_{7} &= \widehat{Y}\widehat{Z}^{2}, \qquad \widehat{S}_{8} &= \widehat{Y}\widehat{X}^{2}, \\ \widehat{S}_{9} &= \widehat{X}\widehat{Y}^{2}, \qquad \widehat{S}_{10} &= \widehat{X}\widehat{Z}^{2}, \qquad \widehat{S}_{11} &= \widehat{Z}\widehat{X}, \qquad \widehat{S}_{12} &= \widehat{S}_{11}^{2}, \\ \widehat{S}_{13} &= \widehat{Z}\widehat{Y}, \qquad \widehat{S}_{14} &= \widehat{S}_{13}^{2}, \qquad \widehat{S}_{15} &= \widehat{X}\widehat{Z}, \qquad \widehat{S}_{16} &= \widehat{S}_{15}^{2}, \\ \widehat{S}_{17} &= \widehat{Y}\widehat{X}, \qquad \widehat{S}_{18} &= \widehat{S}_{17}^{2}, \qquad \widehat{S}_{19} &= \widehat{X}, \qquad \widehat{S}_{20} &= \widehat{Y}, \\ \widehat{S}_{21} &= \widehat{Z}, \qquad \widehat{S}_{22} &= \widehat{X}^{3}, \qquad \widehat{S}_{23} &= \widehat{Y}^{3}, \qquad \widehat{S}_{24} &= \widehat{Z}^{3}. \end{split}$$

Из 24 операторов $\{\widehat{S}_i\}$ двойникующими являются первые десять, в чем нетрудно убедиться, так как они являются самосопряженными: $\widehat{S}_2^{-1} = \widehat{S}_2$, $\widehat{S}_2^2 = \widehat{E}$ и имеют собственные значения $\lambda_1 = 1$; $\lambda_2 = \lambda_3 = -1$. Собственные векторы операторов \widehat{S}_2 , \widehat{S}_3 , \widehat{S}_4 нормальны трем плоскостям типа {100}, а операторов \widehat{S}_5 , \widehat{S}_6 , \widehat{S}_7 , \widehat{S}_8 , \widehat{S}_9 , \widehat{S}_{10} — плоскостям типа {110} (таблица).

2. Анализ внутреннего строения простейших самоаккомодационных комплексов

Если попытаться проанализировать проблему самоаккомодации с общих позиций, то следует начать с простейшего варианта — наличия единственной плоскости двойникования (параллельной плоскости симметрии решетки аустенита) — и двигаться в сторону усложнения, добавляя вторую, третью и т. д. плоскости двойникования.

Итак, при одной плоскости двойникования, параллельной любой плоскости симметрии решетки аустенита, переход в двойникованную область математически выражается соотношением $\widehat{A}_i = \widehat{S}_i \widehat{A}_1$, где \widehat{S}_i — один из девяти двойникующих операторов симметрии. Так как для этих операторов $\widehat{S}_i^2 = \widehat{E}$, то повторное двойникование приводит к исходной матрице \widehat{A}_1 , т.е. кристалл мартенсита разбивается на систему доменов двух типов с параллельными междоменными границами.

2.1. Комплексы с двумя плоскостями двойникования

Углы между плоскостями двойникования могут составлять 90, 60 или 45°, каждому из которых присуща своя внутренняя структура комплексов.

2.1.1. Угол между плоскостями двойникования 90°. В этом случае операторы \widehat{S}_i и \widehat{S}_j коммутируют, и комплекс — «четверик» — содержит 4 домена (варианта ориентационного соотношения)

$$\widehat{A}_1, \quad \widehat{A}_i = \widehat{S}_i \widehat{A}_1, \quad \widehat{A}_j = \widehat{S}_j \widehat{A}_1, \quad \widehat{A}_k = \widehat{S}_j \widehat{S}_i \widehat{A}_1.$$

Следующее двойникование ввиду коммутации операторов приводит к уже имеющейся ориентации

$$\widehat{A}_l = \widehat{S}_i \widehat{A}_k = \widehat{S}_i \widehat{S}_j \widehat{S}_i \widehat{A}_1 = \widehat{S}_j \widehat{S}_i \widehat{S}_i \widehat{A}_1 = \widehat{S}_j \widehat{A}_1 = \widehat{A}_j.$$

Рассмотрим конкретный пример двойникования по двум взаимно перпендикулярным плоскостям, параллельным плоскостям симметрии аустенита, плоскостям (010) и ($\overline{1}01$) соответствуют операторы \hat{S}_3 и \hat{S}_8 . Соответствующий комплекс будет содержать 4 домена: $\hat{A}_1, \hat{A}_3 = \hat{S}_3 \hat{A}_1, \hat{A}_7 = \hat{S}_8 \hat{A}_3, \hat{A}_8 = \hat{S}_3 \hat{A}_7$ (далее $\hat{S}_8 \hat{A}_8 = \hat{A}_1$). Схема расположения доменов мартенситных кристаллов в СК — «четверик», — приведена на рис. 1. Используя в качестве исходного другие эквивалентные варианты ОС (2, 5, 6, 9, 10), можно охватить все возможные 24 домена, сгруппированные в 6 СК по 4 домена в каждом.

2.1.2. Угол между плоскостями двойникования 60°. В этом случае операторы \hat{S}_i и \hat{S}_j не коммутируют и комплекс содержит 6 доменов — вариантов ОС. Рассмотрим конкретный пример двойникования по двум плоскостям, параллельным плоскостям симметрии аустенита (110) и (101). Эти плоскости пересекаются по прямой [111], а двойникование по ним реализуется операторами \hat{S}_6 и \hat{S}_8 . Комплекс («шестерик») содержит 6 доменов (рис. 2): \hat{A}_1 , $\hat{A}_8 = \hat{S}_8 \hat{A}_1$, $\hat{A}_{12} = \hat{S}_6 \hat{A}_8$, $\hat{A}_{10} = \hat{S}_8 \hat{A}_{12}$, $\hat{A}_{11} = \hat{S}_6 \hat{A}_{10}$, $\hat{A}_6 = \hat{S}_8 \hat{A}_{11}$ (далее приходим к исходному домену 1, так как $\hat{S}_6 \hat{A}_6 = \hat{A}_1$).

2.1.3. Угол между плоскостями двойникования 45°. В этом случае операторы \hat{S}_i и \hat{S}_j не коммутируют, и комплекс содержит 8 доменов — вариантов ОС. Рассмотрим конкретный пример двойникования по двум плоскостям, параллельным плоскостям симметрии аустенита (001) и (011). Эти плоскости пересекаются по прямой [100], а двойникование по ним реализуется операторами \hat{S}_4 . Комплекс («восьмерик») содержит 8 доменов (рис. 3): \hat{A}_1 , $\hat{A}_4 = \hat{S}_4 \hat{A}_1$, $\hat{A}_{19} = \hat{S}_{10} \hat{A}_4$,

Собственные векторы операторов симметрии аустенита

\widehat{S}_2	\widehat{S}_3	\widehat{S}_4	\widehat{S}_5	\widehat{S}_6	\widehat{S}_7	\widehat{S}_8	\widehat{S}_9	\widehat{S}_{10}
100>	$ 010\rangle$	001>	110>	$ 1\overline{1}0\rangle$	101>	$ 10\overline{1}\rangle$	011>	$ 01\overline{1}\rangle$



Рис. 1. Шесть «четвериков» — самоаккомодационных комплексов, построенных с помощью двух взаимно перпендикулярных плоскостей двойникования. Номера доменов соответствуют вариантам ОС (номерам матриц \widehat{A}_i)

 $\widehat{A}_9 = \widehat{S}_4 \widehat{A}_{19}, \quad \widehat{A}_2 = \widehat{S}_{10} \widehat{A}_9, \quad \widehat{A}_3 = \widehat{S}_4 \widehat{A}_2, \quad \widehat{A}_{22} = \widehat{S}_{10} \widehat{A}_3, \quad \widehat{A}_{10} = \widehat{S}_4 \widehat{A}_{22} \quad (далее приходим к домену 1, так как <math>\widehat{S}_{10} \widehat{A}_{10} = \widehat{A}_1$).

Следует отметить, что домены 22 и 19, присутствующие на рис. 3, не могут быть получены путем однократного двойникования исходного домена 1, т.е. последовательное двойникование может расширять число доменов, вовлеченных в формирование СК.



Рис. 2. «Шестерик» — самоаккомодационный комплекс, построенный с помощью двух плоскостей двойникования с углом между ними в 60°

2.2. Простейшие комплексы с тремя плоскостями двойникования

Простейший случай — третья плоскость рассматриваемого комплекса перпендикулярна двум другим плоскостям двойникования, т. е. она находится в плоскости рис. 1–3, разделяя комплекс на две части — нижнюю и верхнюю. Такая плоскость пригодна для формирования комплекса только для «четверика» и «восьмерика», так как для них она совпадает с плоскостями (101) или (100) решетки аустенита, т. е. параллельна плоскостям симметрии решетки аустенита. Для «шестерика» плоскость рисунка параллельна плоскости (111) решетки аустенита, не являющейся для него плоскостью симметрии, т. е. двойникование по ней будет менять само OC, и CK с ее использованием построить невозможно.

Как видно из рис. 3 и 4, указанное выше двойникование «четверика» и «восьмерика» не добавляет новых вариантов ОС, а проявляется лишь в разной последовательности доменов выше и ниже плоскости двойникования.

Анализ добавления дополнительных плоскостей двойникования, не перпендикулярных оси пересечения



Рис. 3. «Восьмерик» — комплекс, построенный с помощью двух плоскостей двойникования с углом между ними в 45°; справа — тот же комплекс после двойникования по плоскости (100)_{DO3}

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА



Рис. 4. Исходный комплекс и он же после двойникования по плоскости, параллельной плоскости (101)_{DO3}

двух плоскостей двойникования, рассмотренных выше, более сложен (особенно в иллюстративной части), но принципиальных отличий не имеет. Здесь, видимо, более рационально решать задачу о структуре комплексов применительно к конкретным сплавам [4].

Число разных плоскостей двойникования решетки мартенсита, параллельных плоскостям симметрии аустенита, обычно не превышает двух-трех. Исключение могут составлять лишь случаи мартенситных превращений дисторсионного типа (например, сплавы Mn-Ni), в которых орторомбическая дисторсия приводит к возможности двойникования по 6 плоскостям {110} [5].

2.3. Морфология самоаккомодационных комплексов

В сплавах с термоупругим мартенситным превращением кристаллы мартенсита имеют тенденцию оформляться в упорядоченные ансамбли с определенной иерархической структурой: кристаллы разбиваются на домены, которые могут переориентироваться, и объединяются в ансамбли. Движущей силой образования такой структуры является релаксация упругих напряжений, возникающих в процессе роста или приложения внешних напряжений. При всей сложности и неоднозначности морфологии двухфазной структуры (аустенит + мартенсит) в сплавах с ЭПФ привязанность плоскостей двойникования мартенсита к плоскостям симметрии кубической решетки аустенита позволяет, по крайней мере, разобраться в двойниковой структуре мартенситных кристаллов. При этом следует подчеркнуть, что при фиксированной системе плоскостей двойникования и плоскостей габитуса внешний вид сформировавшихся ансамблей мартенситных кристаллов может отличаться коренным образом. В случае мартенситного превращения под нагрузкой решающее влияние на морфологию кристаллов мартенсита оказывают поля внешних напряжений, в частности, их анизотропия.

Но и в случае чисто термически активированного мартенситного превращения эволюция мартенситных кристаллов в процессе роста и конечная их морфология однозначно непредсказуемы.

В простейшем случае при наличии единственной плоскости двойникования можно столкнуться с двумя способами формирования ансамблей (рис. 5, 6):



Рис. 5. Схема разбиения первоначально однодоменных кристаллов путем двойникования



Рис. 6. Схема объединения нескольких однодоменных кристаллов с подходящей ориентировкой в многодоменный комплекс

 — разбиением первоначально однодоменных кристаллов путем двойникования;

 слиянием двух (или нескольких) однодоменных кристаллов с подходящей ориентировкой в двухдоменный (многодоменный) комплекс.

Первый случай тривиален: он реализуется как при термоупругих, так и нетермоупругих мартенситных превращениях (например, в сплавах Mn–Cu); второй случай присущ, скорее, термоупругим мартенситным превращениям и реализуется, например, во многих сплавах на основе меди. В сплавах Cu–Zn [6], Cu–Al–Ni [6, 7] и Cu–Al–Mn [8] помимо разбиения на двойники наблюдались ансамбли мартенситных кристаллов в виде клиньев, копий, разветвлений. На рис. 7 показаны экспериментальные микрофотографии кристаллов мартенсита в сплаве Cu–Al–Ni, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, которые могут соответствовать реализации схем, приведенных на рис. 5 и 6.

При наличии двух плоскостей двойникования можно столкнуться с двумя способами дальнейшего усложнения ансамблей:

— последовательное разбиение кристаллов мартенсита: двойникование по первой плоскости формирует «грубые» двойники, внутри которых происходит двойникование по второй плоскости, приводящее к формированию «тонких» двойников. Таким путем идет релаксация напряжений в сплавах на основе γ-Mn [9];



Рис. 7. Вид кристаллов мартенсита в сплаве Cu–Al–Ni по данным сканирующей электронной микроскопии [6, 7]: группа двойников (*a*), клинья из сдвойникованных кристаллов мартенсита (*б*), самоаккомодационный комплекс из четырех доменов мартенсита (*в*)

— двойникование кристаллов ансамбля или присоединение подходящих доменов с последующим замыканием в самоаккомодационный комплекс, подобный комплексам кристаллов мартенсита 18*R* в Cu-Al-Ni [6] или кристаллов *R*-мартенсита в сплавах системы Ti-Ni [10].

Заключение

В сплавах с термоупругим мартенситным превращением предложена схема анализа морфологических особенностей ансамблей мартенситных кристаллов, основанная на привязке плоскостей двойникования мартенсита к плоскостям симметрии аустенита. Предложенная методика проверена на экспериментальных данных о структуре мартенситных ансамблей в сплавах на основе меди, марганца, никелида титана (*R*-мартенсит).

Список литературы

- Otsuka K., Saxena A., Deng J., Ren X. // Phil. Mag. 2011. 91, N 36, P. 4514.
- Хунджуа А.Г., Сорокин А.В., Чернов Е.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1991. № 5. С. 86 (Khundzhua A.G., Sorokin A.V., Chernov E.V. // Moscow University Phys. Bull. 1991. 46, N 5. P. 83).
- 3. Хунджуа А.Г., Бровкина Е.А., Птицын А.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 6. С. 25 (Hundjua A.G., Brovkina E.A., Ptitsyn A.G. // Moscow University Phys. Bull. 2008. **63**, N 6. P. 393).
- Хунджуа А.Г., Птицын А.Г., Бровкина Е.А., Шаотао Чжэн // ФММ. 2012. 113, № 11. С. 1093.
- Хунджуа А.Г., Бровкина Е.А., Шаотао Чжэн // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 27 (Khundjua A.G., Brovkina E.A., Shaotao Zheng // Moscow University Phys. Bull. 2010. 65, N 3. P. 184).
- 6. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- Shusong T., Huibin X. // Continuum Mech. and Thermodyn. 1990. 2, № 4. P. 241.
- 8. Aldirmaz E., Aksoy I. // Arab J Sci Eng. 2014. 39. P. 575.
- Винтайкин Е.З., Удовенко В.А., Литвин Д.Ф. и др. // Изв. вузов. Физ. Астрон. 1985. № 5. С. 104.
- Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / Под ред. В. Г. Пушина. Екатеринбург, 2006.

The structure of self-accommodation complexes of martensite crystals in alloys with shape memory effect

A.G. Khundjua^a, E.A. Brovkina^b, M.M. Melnikov, A.G. Ptitsin

Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a khundjua@mail.ru, ^b el-brov@yandex.ru.

The internal structure of self-accommodation complexes defined by employed twinning planes of martensite crystals is discussed. A method for the analysis of the possible structure of self-accommodation complexes depending on the symmetry of martensite crystals and the orientation relationships between the lattices of austenite and martensite is proposed.

Keywords: shape memory effect, martensite transformations, twinning, orientation relationship, martensite lattice symmetry, self-accommodation complexes. PACS: 61.50.ks.

Received 16 June 2014.

English version: Moscow University Physics Bulletin 6(2014).

Сведения об авторах

- 1. Хунджуа Андрей Георгиевич докт. физ.-мат наук, профессор; тел.: (495) 939-30-26, (495) 939-23-87; e-mail: khundjua@mail.ru.
- 2. Бровкина Елена Анатольевна канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-30-26, (495) 939-23-87; e-mail: el-brov@yandex.ru.
- 3. Мельников Максим Михайлович мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-30-26, (495) 939-23-87; e-mail: xenomorpha@list.ru.
- 4. Птицын Арсений Григорьевич физик; тел.: (495) 939-30-26, (495) 939-23-87; e-mail: senyabird@yandex.ru.