

ТЕОРИЯ РАЗМЫТЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ПЛАСТИЧНОСТЬ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Г.А.Малыгин

*Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
E-mail: malygin.ga@pop.ioffe.rssi.ru*

В рамках термодинамического подхода развита теория размытых фазовых переходов, как теория кинетического равновесия гетерофазных (в частности, мартенситно-аустенитных) структур, учитывающая гетерогенный механизм возникновения зародышей новой фазы и взаимодействие межфазных границ с различными структурными дефектами в реальном материале. Сделано количественное сопоставление теории с экспериментальными данными по термоупругим мартенситным превращениям в сплавах с эффектом памяти формы. На примере сегнетоэлектрических и сегнетоэластических переходов в классических сегнетоэлектриках и высокотемпературных сверхпроводниках продемонстрирован универсальный характер рассматриваемой теории.

1. Термоупругие мартенситные превращения в металлических сплавах привлекли в последние десятилетия большое внимание исследователей в связи с характерным свойством этих сплавов обратимо пластически деформироваться и восстанавливать исходную до деформации форму. В течение длительного времени после обнаружения и осознания специфики как бездиффузионных структурных переходов с мартенситно-сдвиговым механизмом перемещения атомов указанные превращения изучались металловедом и материаловедом в основном с кристаллографической и кристаллометрической точек зрения. В ходе этих исследований было обнаружено, что превращение происходит неоднородно по кристаллу с образованием большого числа мартенситных пластин (ламелей) и протекает в некотором температурном интервале (размытие перехода). В последующем в результате электронно-микроскопических исследований был установлен гетерогенный механизм возникновения зародышей мартенситной фазы и дислокационный механизм расширения (роста) мартенситных пластинок путем перемещения ступенек атомных размеров вдоль межфазных границ.

Несмотря на проведенные тщательные исследования, посвященные отдельным сторонам и особенностям термоупругих мартенситных превращений, теория таких превращений, способная физически обоснованно и в количественном отношении правильно описать наблюдаемые на мезоскопическом и макроскопическом уровнях их закономерности, в настоящее время отсутствует. Имеющиеся сейчас попытки применения классической теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау (Г-Л) для этих целей не привели к успеху. При теоретической интерпретации макроскопических проявлений мартенситно-сдвиговых структурных превращений в тех или иных материалах преобладает модельный подход.

Разработка физически обоснованной теории рассматриваемых превращений осложняется одним существенным обстоятельством, а именно, отсутствием сейчас теории неравновесных фазовых переходов первого рода, т.е. теории гетерофазного

состояния материала. Теории фазовых превращений типа Г-Л описывают переход системы частиц из одного равновесного состояния в другое, но не описывают промежуточные неравновесные состояния, чувствительные к структурным дефектам в кристалле.

Чувствительность этих состояний к различным дефектам приводит к тому, что в реальных материалах независимо от вида превращения (сегнетоэлектрического, ферромагнитного, сегнетоэластического, мартенситно-сдвигового) оно протекает в некотором температурном интервале, т.е. имеет размытый характер. Точечными и гомогенными, подчиняющимися классической теории фазовых переходов Г-Л, эти превращения становятся в случае специально приготовленных кристаллов с малым количеством в них дефектов.

В металлических сплавах с эффектом памяти формы ввиду их неоднородности структурные переходы имеют, как правило, размытый характер. На рис.1 в качестве иллюстрации показаны температурные зависимости прогиба кристалла сплава Cu-Al-Ni [1] при трехточечном изгибе при прямом (кривая 1) и обратном (кривая 2) термоупругом мартенситном превращении. Поскольку величина прогиба прямо пропорциональна количеству мартенсита в кристалле, то кривые демонстрируют, что фазовый переход происходит в некотором температурном интервале и сопровождается гистерезисом превращения.

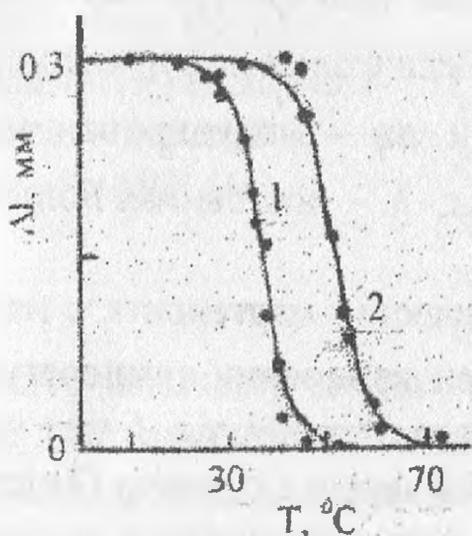


Рис.1. Деформация превращения в сплаве CuAlNi при прямом (1) и обратном (2) мартенситном превращении [1].

2. Как было выше отмечено, проблема создания физически обоснованной и в количественном отношении адекватной теории термоупругих мартенситных превращений в сплавах с памятью формы сводится к общей проблеме разработки теории гетерофазного состояния материала и его эволюции при изменении тех и или иных внешних и внутренних (в том числе, структурных) факторов. Целью и задачей теории является установление зависимости между количеством (относительной объемной долей φ) новой фазы и различными факторами, которые влияют на ее образование и эволюцию.

К этим факторам относятся температура T , внешние поля $\{I\}$ (механическое σ_{ik} , гидростатическое P , магнитное H_i , электрическое E_i и т.д.) и совокупность различных структурных факторов и дефектов $\{s\}$, оказывающих влияние на кинетику и параметры превращения. Указанные факторы определяют фазовое состояние материала

$$\varphi = \varphi(T, \{I\}, \{s\}) \quad (1)$$

Теория, отвечающая, этим требованиям, была разработана в [2,3] в рамках общего термодинамического подхода с учетом энтропийной составляющей свободной энергии

и взаимодействия межфазных границ со структурными дефектами в материале. Сравнение ее с экспериментальными данными по сплавам с эффектом памяти формы и сегнетоэластичеким переходам сделано в [4-6].

Согласно теории, термодинамически неравновесные (но кинетически равновесные) гетерофазные (в частности, мартенситно-аустенитные) состояния системы частиц в процессе размытого фазового перехода описываются выражением

$$\varphi(T, \sigma_{ik}, P, H_i, E_i) = \left[1 + \exp\left(\frac{\omega \Delta u}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где ω – элементарный объем превращения при взаимодействии межфазных границ с дефектами в кристалле, определяющий величину размытия перехода при изменении температуры, напряжения, давления и других внешних полей; Δu – изменение объемной плотности внутренней энергии при фазовом переходе:

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \xi_{ik} \sigma_{ik} - \xi_0 P - p_i E_i - m_i H_i, \quad (3)$$

здесь q – теплота превращения; T_c – характеристическая температура перехода в отсутствие внешних воздействий на материал; ξ_{ik} и ξ_0 – сдвиговые деформации и дилатация решетки при ее структурной перестройке; p_i и m_i – индуцированные перестройкой решетки электрический и магнитный моменты; k – постоянная Больцмана.

Из выражения (2) следует, что при $\Delta u = 0$ количество мартенсита в материале равно количеству в нем аустенита. Изменение Δu при изменении температуры или внешних полей будет сдвигать равновесие в ту или иную сторону, т.е. будет увеличивать или уменьшать в нем объемную долю мартенситной фазы. Согласно (3) приложение внешних полей сдвигает характеристическую температуру перехода в соответствии с обобщенным уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$T_c(\sigma_{ik}, P, E_i, H_i) = T_c + \frac{T_c}{q} (\xi_{ik} \sigma_{ik} + \xi_0 P + p_i E_i + m_i H_i). \quad (4)$$

В отсутствие внешних воздействий температурная зависимость объемной доли мартенситной фазы определяется выражением

$$\varphi(T) = \left[1 + \exp\left(B \frac{T - T_c \pm \Delta T_f}{T}\right) \right]^{-1}, \quad B = \frac{\omega q}{kT_c}, \quad (5)$$

где B – параметр, определяющий размытие перехода по температуре

$$\Delta T_M = 4B^{-1} T_c = \frac{4kT_c}{\omega q} T_c; \quad (6)$$

$2\Delta T_f$ – гистерезис превращения по температуре вследствие взаимодействия межфазных границ с короткодействующими препятствиями в кристалле.

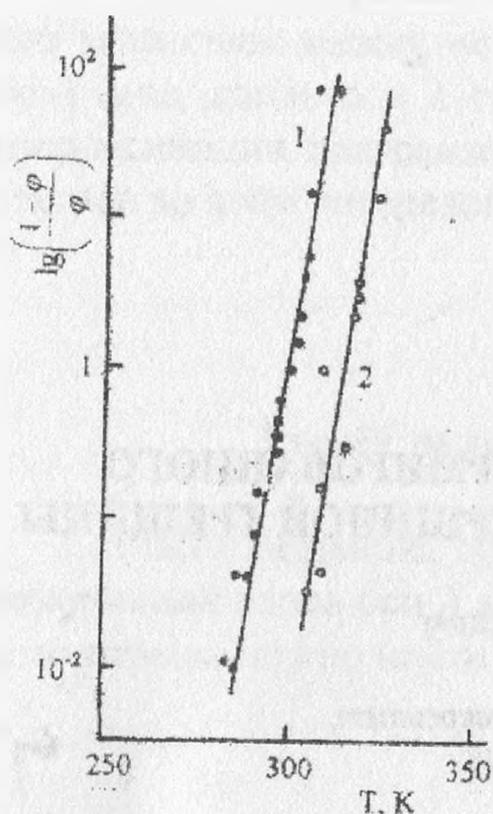


Рис.2. Температурные зависимости объемных долей мартенситной фазы φ при прямом (1) и обратном (2) мартенситных переходах в сплаве CuAlNi [1].

Согласно (5) имеет место следующее соотношение между объемной долей мартенситной фазы и температурой

$$\ln \frac{1-\varphi}{\varphi} = 4 \frac{T - T_c \pm \Delta T_f}{\Delta T_M} \quad (7)$$

Перестроенные в соответствии с соотношением (7) кривые прогиба $\Delta l(T) / \Delta l_m = \varphi(T)$ на рис.1, где Δl_m – максимальная величина прогиба при завершении перехода, демонстрируют, что в координатах (7) между объемной долей мартенсита и температурой действительно существует линейная зависимость (рис.2), т.е. мартенситное превращение в сплаве происходит в соответствии с теорией размытых фазовых переходов. Из наклона прямых и их сдвига можно найти феноменологические параметры перехода $T_c = 307,5 \text{ K}$, $B = 118$, $\Delta T_M = 10,5 \text{ K}$, $\Delta T_f = 7,5 \text{ K}$.

Как показывает сравнение с экспериментом, теория размытых фазовых переходов находится в хорошем количественном соответствии также с сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими переходами в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках [4]. Ее универсальный характер подтверждают и результаты сравнения теории со структурными переходами в ВТСП керамиках.

Это означает, что на термодинамическом, феноменологическом уровне структурные превращения мартенситно-сдвигового типа в металлических сплавах с эффектом памяти формы не отличаются существенным образом от других видов превращений в твердых телах.

Список литературы

1. Хандрос Л.Г., Арбузова И.А. Мартенситные превращения, эффект памяти формы и сверхупругость, в кн. Металлы, электроны, решетка. Киев: Наукова Думка, 1975. С.109.
2. Малыгин Г.А. К теории размытых мартенситных переходов в сегнетоэластиках и сплавах с памятью формы // ФТТ 1994. Т.36, Вып.5. С.1489-1501.
3. Малыгин Г.А. Влияние структурных факторов и внешних воздействий на кинетику мартенситных превращений в сплавах с памятью формы // ЖТФ 1996. Т.66, Вып.11. С.112-123.
4. Малыгин Г.А. О кинетике бездиффузионных фазовых превращений мартенситного типа на мезоскопическом уровне // ФТТ 1993. Т.35, Вып.11. С.2993-3002.
5. Малыгин Г.А. Кинетическая модель эффектов сверхупругой деформации и памяти формы при мартенситных превращениях // ФТТ 1993. Т.1, Вып.1. С.127-137.
6. Малыгин Г.А. Теория амплитудно-зависимого внутреннего трения и акустопластического эффекта в сплавах с памятью формы // ФТТ 2000. Т.42, Вып.3. С.482-486.