ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Формирование самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов при превращениях дисторсионного типа в сплавах с эффектами памяти формы

А. Г. Хунджуа[a], Е. А. Бровкина[b], Шаотао Чжэн

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, [b] el-brov@rambler.ru

Статья поступила 12.02.2010, подписана в печать 17.02.2010

Рассмотрено формирование самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов при превращениях дисторсионного типа и экспериментально наблюдаемые эффекты памяти формы в неупорядоченных твердых растворах. Предложена методика анализа ориентационных соотношений между решетками аустенита и мартенсита с точки зрения возможности формирования самоаккомодационных комплексов.

Ключевые слова: эффект памяти формы, мартенситные превращения, неупругая деформация, двойникование, ориентационное соотношение.

УДК: 669.295.5:669.296.5. PACS: 61.66.Dk.

Введение

Эффекты памяти формы невозможны без кристаллографической обратимости неупругой деформации, предполагающей, что при прямом и обратном превращениях должен происходить сдвиг одних и тех же атомов в противоположных направлениях. Альтернативой является сдвиг при обратном превращении в направлении, кристаллографически эквивалентном направлению сдвига при прямом превращении.

Кристаллографическая обратимость, т. е. восстановление структуры на атомном уровне и исходной формы образца, возможна в случае реализации исходной неупругой деформации посредством двойникования или мартенситного превращения. При деформации двойникованием форма элементарной ячейки не меняется, а деформация фактически сводится к повороту одной части кристалла относительно другой, что и определяет макроскопическое формоизменение. Снятие внешней нагрузки может приводить к раздвойникованию и восстановлению формы, если деформированная область находится внутри кристаллической среды, которая аккумулирует упругие напряжения и стремиться восстановить исходное состояние [1, 2].

При мартенситных превращениях меняется форма элементарной ячейки, что сопровождается формоизменением претерпевшей превращение области. Однако в отсутствие внешней анизотропии мартенситное превращение развивается в различных областях кристалла, и формирование разных вариантов взаимной ориентации решеток аустенита и мартенсита компенсирует формоизменение на макроскопическом уровне монокристалла (зерна поликристалла). Макроскопическое формоизменение связано с созданием в кристалле преимуществ для формирования одних вариантов, т. е. определенной анизотропии, порожденной, например, внешними механическими напряжениями или магнитным полем, способствующим формированию доменов с определенным направлением магнитных моментов атомов [3].

Причины кристаллографической обратимости неоднозначны, что определяет и неоднозначность механизмов эффектов памяти. Кристаллографическая обратимость имеет место во всех без исключения сплавах с упорядоченной кристаллической структурой, так как сдвиг атомов при обратном превращении по кристаллографически эквивалентным направлениям нарушает тип упорядочения и приводит к структуре с повышенным значением энергии связи. В неупорядоченных твердых растворах кристаллографическую обратимость связывают с дислокациями, которые в процессе прямого (обратного) мартенситного превращения наследуются решеткой мартенсита (аустенита). В отсутствие кристаллографической обратимости формируются энергетически невыгодные дислокации, не свойственные структуре аустенита.

Наследование дислокаций является лишь одним из возможных механизмов кристаллографической обратимости в неупорядоченных твердых растворах и не может объяснить все многообразие наблюдаемых явлений. Эффект памяти имеет место и при деформации в низкотемпературной области, когда образец полностью находится в мартенситном состоянии, а неупругая деформация реализуется двойникованием мартенситных кристаллов и ростом одних доменов за счет других путем скольжения доменной границы (плоскости двойникования). В этот процесс могут быть вовлечены и разные мартенситные кристаллы при условии двойниковой связи между различными вариантами ориентационного соотношения. При наличии такой связи из исходного кристалла мартенсита путем двойникования возникает комплекс доменов, соответствующих нескольким вариантам ориентационного соотношения - самоаккомодационный комплекс. Деформация формы,

усредненная по такому комплексу, описывается почти единичной матрицей, т. е. компенсация формоизменения и минимизация упругой энергии происходят не только на уровне зерна поликристалла, но и на микроуровне самоаккомодационного комплекса мартенситных кристаллов.

Таким образом, в сплавах с неупорядоченной решеткой кристаллографическая обратимость превращения может определяться и возможностью формирования самоаккомадационных комплексов. В настоящей работе ставится цель проанализировать из кристаллографических соображений возможность формирования самоаккомодационных комплексов при мартенситных превращениях дисторсионного типа, т. е. при тетрагональном, орторомбическом, ромбоэдрическим и моноклинном искажениях исходной кубической решетки аустенита.

Методика расчета

Число кристаллографически эквивалентных вариантов взаимной ориентации кристаллических решеток зависит от их сингонии и конкретного вида ориентационного соотношения, задаваемого путем указания параллельных плоскостей и направлений в решетках:

$$\{H,K,L\}\langle h,k,l\rangle_A \parallel \{H',K',L'\}\langle h',k',l'\rangle_M.$$

Число вариантов взаимной ориентации не может превышать максимального значения фактора повторяемости решетки аустенита (24 для кубических структур), но обычно число вариантов меньше, так как параллельными, как правило, оказываются плоскости плотной упаковки, фактор повторяемости которых не достигает максимального.

По ориентационному соотношению и параметрам решеток строится матрица ориентационного соотношения $\hat{A}$, столбцы которой являются проекциями базисных векторов решетки мартенсита на базис решетки аустенита. Двойникование переводит один вариант ориентационного соотношения в другой, если плоскость двойникования мартенситного кристалла параллельна одной из девяти плоскостей симметрии решетки аустенита (плоскости типа $\{100\}$ и $\{110\}$). Математически это условие сводится к матричному уравнению $\hat{S}_i\hat{A} = \hat{A}\hat{D}_{UVW}$, где $\hat{S}_i$ — оператор симметрии решетки аустенита, $\hat{D}_{UVW}$ — оператор двойникования решетки мартенсита по плоскости (UVW) [4].

Расчет возможности формирования самоаккомодационных комплексов сводится к нахождению индексов плоскостей решетки мартенсита, параллельных плоскостям симметрии кубической решетки аустенита, и анализу правдоподобности двойникования по этим плоскостям [5]. Для превращений дисторсионного типа характерно непрерывное изменение параметров элементарной ячейки при понижении температуры ниже точки M_s, приводящее к изменению симметрии. При этом ориентационные соотношения предельно просты, но неоднозначны, так как не всегда понятно, по каким плоскостям сопряжены решетки. Поэтому ясно, что при малых дисторсиях наименьшие углы с плоскостями симметрии аустенита будут составлять девять плоскостей мартенсита с теми же индексами (100), (010), (001), (110), (101), (011), $(1\bar{1}0)$, $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$. Существенным представляется вопрос о предельных значениях этих углов, не препятствующих формированию самоаккомодационных комплексов в реально существующих твердых растворах с эффектами памяти.

Важно отметить, что роль дисторсии состоит не только в «распараллеливании» плоскостей решеток аустенита и мартенсита, но еще и в том, что понижение симметрии открывает саму возможность двойникования по этим плоскостям — двойникование по плоскостям симметрии решетки представляет собой тождественную операцию.

Для расчетов был использован пакет программ для моделирования точечных картин дифракции на двухфазных кристаллах. После ввода в интерактивное окно исходных данных (ориентационного соотношения, параметров решеток аустенитной и мартенситной фаз, индексов плоскости двойникования мартенситной фазы, условий съемки дифракционной картины) программа рассчитывала картину дифракции, которая вместе с матрицами $\hat{A}$ и $\hat{D}_{UVW}$ визуализировалась на экране монитора [6]. Сравнение картин дифракции с учетом и без учета двойникования позволяют сразу сделать вывод о том, приводит ли двойникование к появлению новых ориентаций, т. е. дополнительных рефлексов на дифракционных картинах.

Анализ двойникования кристаллов при дисторсионных превращениях

При тетрагональном искажении кубической решетки изменяются длины ребер элементарной ячейки, и мерой величины искажения может служить отношение c/a. Возможность формирования самоаккомодационных комплексов определяется лишь параллельностью плоскостей, поэтому абсолютные значения параметров решеток не влияют на конечный результат расчета, который зависит только от отношения параметров решетки тетрагональной фазы $c_\tau/a_\tau = \tau$. При малой дисторсии можно предложить несколько способов сопряжения решеток по плоскостям $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. В общем случае элементы матрицы ориентационного соотношения должны быть выражены через параметр τ, однако простой вид имеют те матрицы, в которых недиагональные элементы равны нулю, например матрицы двух следующих соотношений (матрица рассчитана в предположении, что $a_\tau = b_\tau = a_0$ и $c_\tau = \tau a_0$)

$$\{100\}\langle 001\rangle_A \parallel (100)[001]_M,$$
$$\{110\}\langle 001\rangle_A \parallel \{110\}\langle 001\rangle_M$$
$$\hat{A}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \tau \end{pmatrix}. \qquad (1)$$

Для других ориентационных соотношений в матрицах появляются недиагональные элементы, достаточно сложно выраженные через τ (посредством дробей и радикалов). Проще рассчитывать матрицы для интересующих численных значений $\tau = 0.968$ (отношение c_τ/a_τ для решетки мартенсита в сплаве Cu–Mn [3, 7]). Соответствующие ориентационные соотношения и их

матрицы имеют вид

$$\{100\}\langle 0\bar{1}1\rangle_A \parallel \{100\}\langle 0\bar{1}1\rangle_M,$$
$$\{011\}\langle 0\bar{1}1\rangle_A \parallel \{011\}\langle 0\bar{1}1\rangle_M$$
$$\hat{A}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -0.016 \\ 0 & -0.016 & 0.968 \end{pmatrix}, \qquad (2)$$
$$\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle_A \parallel (111)[1\bar{1}0]_M$$
$$\hat{A}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0.010 \\ 0 & 1 & 0.010 \\ -0.010 & -0.010 & 0.968 \end{pmatrix}, \qquad (3)$$
$$\{011\}\langle 1\bar{1}1\rangle_A \parallel (011)[1\bar{1}1]_M$$
$$\hat{A}_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0.005 & -0.005 \\ -0.005 & 1 & 0.016 \\ 0.005 & -0.016 & 0.968 \end{pmatrix}, \qquad (4)$$
$$\{111\}\langle 10\bar{1}\rangle_A \parallel (111)[10\bar{1}]_M$$
$$\hat{A}_5 = \begin{pmatrix} 1 & -0.005 & 0.016 \\ 0.005 & 1 & 0.005 \\ -0.016 & -0.005 & 0.968 \end{pmatrix}. \qquad (5)$$

Возможны и другие формы записи ориентационных соотношений, матрицы которых будут отличаться только знаками недиагональных элементов или их положением в матрице — как отличаются между собой матрицы $\hat{A}_4$ и $\hat{A}_5$. Таким образом, по существу, имеется четыре разных матрицы $\hat{A}_1 - \hat{A}_4$ с различным числом нулевых недиагональных элементов. (В приведенных матрицах сумма квадратов элементов, например, первого столбца не остается неизменной, что обусловлено заданной точностью вычисления элементов матриц, в чем можно убедиться вычислением длины соответствующего базисного вектора решетки мартенсита.)

В тетрагональной решетке плоскости $(01\bar{1})$, (011), $(10\bar{1})$, (101) не являются плоскостями симметрии, и двойникование по ним возможно. С помощью матриц можно, в конечном счете, вычислить углы между плоскостями симметрии аустенита и плоскостями двойникования мартенсита, которые в случае ориентационного соотношения (5) равны:

$$\angle(10\bar{1})_A(10\bar{1})_M = 1.86^\circ, \quad \angle(101)_A(101)_M = 0.41^\circ,$$
$$\angle(011)_A(011)_M = 0.78^\circ, \quad \angle(01\bar{1})_A(01\bar{1})_M = 1.49^\circ.$$

Алгоритм расчета, выполненного для тетрагональной решетки можно распространить и на орторомбическое искажение. В этом случае параметры решетки орторомбического мартенсита можно положить равными $a_r = a_0$, $b_r = \mu a_0$, $c_r = \chi a_0$ и решать вопрос о параллельности в общем виде или для конкретных значений параметров, известных из эксперимента. Орторомбический мартенсит с параметрами решетки, непрерывно меняющимися с температурой, формируется в сплаве Mn–Ni. Для расчета возьмем значения параметров $a_r = 0.3678$ нм, $b_r = 0.3695$ нм, $c_r = 0.3735$ нм, соответствующие температуре $T = 313$ K [3]. Сопряжение решеток может происходить по плоскостям $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ не менее чем двенадцатью способами. Остановимся на сопряжении решеток по плотноупакованным плоскостям ГЦК решетки аустенита. В этом случае следует рассмотреть три ориентационных соотношения

$$\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle_A \parallel (111)[1\bar{1}0]_M$$
$$\hat{A}_6 = \begin{pmatrix} 1 & -0.002 & -0.004 \\ 0.002 & 1.005 & -0.004 \\ 0.004 & 0.004 & 1.015 \end{pmatrix}, \qquad (6)$$
$$\{111\}\langle 10\bar{1}\rangle_A \parallel (111)[10\bar{1}]_M$$
$$\hat{A}_7 = \begin{pmatrix} 1 & 0.001 & -0.008 \\ -0.001 & 1.005 & -0.001 \\ 0.008 & 0.001 & 1.015 \end{pmatrix}, \qquad (7)$$
$$\{111\}\langle 0\bar{1}1\rangle_A \parallel (111)[0\bar{1}1]_M$$
$$\hat{A}_8 = \begin{pmatrix} 1 & -0.003 & -0.003 \\ 0.003 & 1.005 & -0.005 \\ 0.003 & 0.005 & 1.015 \end{pmatrix}. \qquad (8)$$

К орторомбическому мартенситу применимы и ориентационные соотношения (1)–(5). Все они описывают близкие взаимные ориентации, в чем легко убедиться поэлементным сравнением матриц или, что более наглядно, сравнением модельных картин дифракции рентгеновских лучей для разных ориентационных соотношений (рисунок). С учетом астеризма рефлексов на экспериментальных рентгенограммах судить о реализации того или иного из приведенных соотношений практически невозможно. Кроме того, при образовании кристалла мартенсита внутри исходной фазы минимум энергии достигается при отклонении габитуса от инвариантной плоскости — в этом случае решетка мартенсита испытывает дополнительное вращение так, что не выполняется ни одно из рациональных ориентационных соотношений.

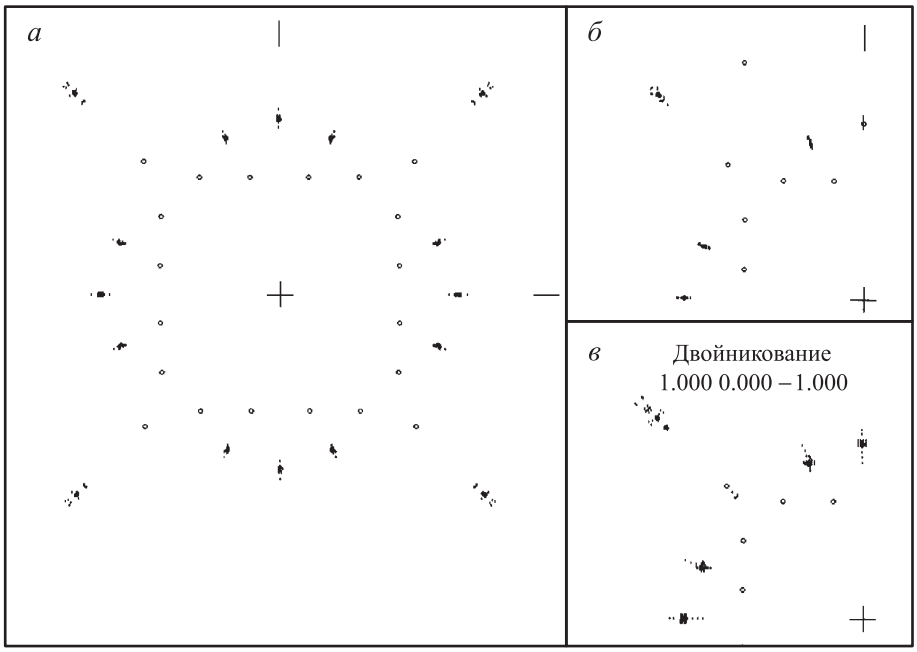
Орторомбическую решетку можно двойниковать по любой из плоскостей типа $\{110\}$. Углы между соответствующими плоскостями решеток мартенсита и аустенита для приведенных ориентационных соотношений представлены в таблице.

Углы между плоскостями решеток аустенита и мартенсита

Индексы плоскостей	Ориентационное соотношение		
	(6)	(7)	(8)
$\angle(110)_A(110)_M$	0.32°	0.41°	0.32°
$\angle(1\bar{1}0)_A(1\bar{1}0)_M$	0.26°	0.29°	0.32°
$\angle(101)_A(101)_M$	0.22°	0.09°	0.27°
$\angle(10\bar{1})_A(10\bar{1})_M$	0.70°	0.88°	0.68°
$\angle(011)_A(011)_M$	0.25°	0.36°	0.24°
$\angle(01\bar{1})_A(01\bar{1})_M$	0.52°	0.50°	0.57°

Проведенные расчеты показывают, что при мартенситных превращениях с тетрагональной и орторомбической дисторсией решетки (подобной дисторсии в сплавах на основе γ-марганца) для формирования самоаккомодационных комплексов кристаллов мартенсита нет препятствий кристаллогеометрического характера, что соответствует наблюдаемой реальности [3].

Алгоритм, использованный при расчете орторомбического мартенсита, можно обобщить и на моноклинное искажение, изменив значение одного из углов элемен-



Модельная рентгенограмма кристалла кубического аустенита с выделениями орторомбического мартенсита без учета двойникования для ориентационных соотношений (7) (*а*), (8) (*б*) и с учетом двойникования по плоскости $(10\bar{1})$ (*в*)

тарной ячейки. Расчет в общем виде слишком сложен и нерационален уже для орторомбического искажения, и надеяться на улучшение ситуации для моноклинного искажения не следует, так как придется вводить еще один дополнительный переменный параметр. Решать вопрос о параллельности соответствующих плоскостей надлежит для конкретных параметров решеток, известных из эксперимента. Единственно, что стоит отметить как общий момент, — возможность двойникования моноклинной решетки ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90°$; $\beta \neq 90°$) в дополнение к плоскостям двойникования орторомбической решетки еще по двум плоскостям (100) и (001).

При ромбоэдрическом искажении кубическая решетка вытягивается или сжимается вдоль направления (111) за счет одновременного изменения трех углов элементарной ячейки ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$). При малых искажениях, т. е. малых отклонениях углов от 90°, углы между плоскостями симметрии аустенита и плоскостями двойникования мартенсита невелики. Например, при $\alpha = \beta = \gamma = 89°$ матрица ориентационного соотношения между решетками аустенита и мартенсита равна

$$\{111\}\langle 10\bar{1}\rangle_A \parallel (111)[10\bar{1}]_M$$

$$\hat{A}_R = \begin{pmatrix} 1 & 0.009 & 0.009 \\ 0.009 & 1 & 0.009 \\ 0.009 & 0.009 & 1 \end{pmatrix}, \qquad (9)$$

а углы между соответствующими плоскостями не превышают 1°:

$$\angle(110)_A(110)_M = \angle(101)_A(101)_M = \\ = \angle(011)_A(011)_M = 0.73°,$$

$$\angle(100)_A(100)_M = \angle(010)_A(010)_M = \\ = \angle(001)_A(001)_M = 0.72°,$$

Ромбоэдрическую решетку можно двойниковать по плоскостям (100), (010), (001), (110), (101), (011). Плоскости $(1\bar{1}0)$, $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$ являются плоскостями симметрии ромбоэдрической решетки, и двойникование по ним невозможно.

Формирование кристаллов ромбоэдрического мартенсита, двойникованного по плоскостям (100) и (110), экспериментально наблюдалось в никелиде титана и сплавах на его основе [1, 2, 8].

Выводы

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными [3, 8] показывают возможность формирования самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов с тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической решетками при отклонении от параллельности плоскостей симметрии аустенита от плоскостей двойникования мартенсита на углы ~1.5°.

Дисторсионный тип мартенситных превращений обеспечивает параллельность целых систем плоскостей двойникования мартенсита плоскостям симметрии аустенита (шесть плоскостей в случае орторомбического и ромбоэдрического мартенсита и четыре плоскости в случае тетрагонального), что и обеспечивает формирование не просто двойников, а самоаккомодационного комплекса мартенситных кристаллов.

Список литературы

1. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю.* и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М., 1990.
2. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape Memory Materials. Cambridge, 1998.
3. *Винтайкин Е.З., Удовенко В.А., Литвин Д.Ф.* и др. // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 104.
4. *Хунджуа А.Г., Сорокин А.В., Чернов Е.В.* // Вестн. Моск. унт-та. Физ. Астрон. 1991. № 5. С. 86.

5. *Хунджуа А.Г., Бровкина Е.А., Птицын А.Г.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 6. С. 25.
6. *Мельников М.М., Хунджуа А.Г., Бровкина Е.А.* // Тез. докл. VI национальной конференции РСНЭ. М., 2007. С. 433.
7. *Nosova G., Vintaikin E.* // Scr. mater. 1999. **40**, N 3. P. 347.
8. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / Под ред. В.Г. Пушина. Екатеринбург, 2006.

The formation of self-accommodation complexes of martensite crystals by the transformations of distortion type in alloys with shape memory effect

A.G. Hundjua[a], **E.A. Brovkina**[b], **Shaotao Zheng**

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@rambler.ru.*

The formation of self-accommodation complexes of martensite crystals by the transformations of distortion type and experimentally observed shape memory effect in on-ordered solid solutions is discussed. The method for analysis of orientation relationships between the lattices of austenite and martensite from the point of view of the possibility of self-accommodation complexes forming is proposed.

Keywords: shape memory effect, martnsite transformations, nonelastic deformation, twinning, orientation relationship.
PACS: 61.66.Dk.
Received 12 February 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2010).

Сведения об авторах

1. Хунджуа Андрей Георгиевич — докт. физ.-мат. наук, профессор, 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@rambler.ru.
3. Чжэн Шаотао — аспирант; тел.: (495) 939-30-26, e-mail: zst3888@mail.ru.