

РОЛЬ САМОАККОМОДАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАТИМОСТИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕТЕРМОУПРУГОГО ТИПА И СОПРЯЖЕНИИ АНИЗОТРОПНЫХ СТРУКТУР

© 2023 г. А. Г. Хунджуа^{1,*}, Е. А. Бровкина^{1,**}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: khundjua@mail.ru

**E-mail: el-brov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Проведен анализ возможного строения самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов в сплавах на основе γ -Мп и никелида титана. Анализ опирается на расчет деформации формы, усредненной по комплексу доменов (эквивалентных вариантов ориентационного соотношения), которая при полной самоаккомодации должна описываться единичной матрицей. В этом случае компенсация формоизменения и минимизация упругой энергии происходят на микроуровне отдельных комплексов с двойникованных мартенситных кристаллов. Показано, что полная самоаккомодация ромбоэдрического мартенсита R , тетрагонального и ромбического мартенситов в сплавах на основе γ -Мп реализуется только в комплексах, содержащих либо все кристаллографически эквивалентные варианты ориентационного соотношения, либо их удвоенное количество.

DOI:10.31857/S0023476123700133, EDN:XBOZUH

ВВЕДЕНИЕ

Заведующий кафедрой физики твердого тела А.С. Илюшин поддерживал работы по исследованию строения самоаккомодационных комплексов кристаллов мартенсита в сплавах с эффектами памяти формы. Его, как и его предшественника на этом посту проф. Г.С. Жданова, всегда интересовали достаточно общие вопросы, в том числе вопрос сопряжения анизотропных структур в феноменологической теории мартенситных превращений. Определенную роль играла возможность поиска новых материалов с памятью среди твердых растворов с неупорядоченной решеткой, опирающаяся на самоаккомодацию как один из механизмов обратимости неупругой деформации.

В сплавах с эффектами памяти формы кристаллы мартенсита, образовавшиеся в процессе охлаждения в массиве высокотемпературной фазы (аустенита), часто бывают объединены в самоаккомодационные комплексы — многогранники, состоящие из множества попарно сдвойникованных доменов (кристаллографически эквивалентных вариантов ориентационного соотношения между решетками аустенита и мартенсита). Грани многогранника плоские в отличие от линзообраз-

ной формы одиночных кристаллов мартенсита, находящихся внутри аустенитной матрицы [1–6]. Деформация формы, усредненная по комплексу, описывается единичной (или почти единичной) матрицей — минимизация упругой энергии и компенсация формоизменения идет на микроуровне самоаккомодационного комплекса (а не на уровне зерна аустенита, как это бывает в большинстве случаев при фазовых превращениях другого типа). Самоаккомодационный комплекс состоит из нескольких доменов, ориентация решеток которых относительно решетки аустенита определяется кристаллографически эквивалентными вариантами ориентационного соотношения. Это понижает энергию упругой деформации и сглаживает анизотропию полей упругих напряжений, препятствуя развитию пластической деформации в ходе скольжения, т.е. сохраняя когерентность межфазных границ.

Эффекты сверхупругости (восстановление первоначальной формы образца после неупругой деформации и снятия нагрузки) и памяти формы (восстановление формы образца после неупругой деформации и последующего нагрева) опираются на обратимость движения носителей деформации — межфазных и междоменных границ. В упорядоченных твердых растворах обратимость дви-

жения межфазных границ вытекает из требования сохранения типа упорядочения. В неупорядоченных твердых растворах следует обратиться к другим причинам, и на передний план выходят факторы, определяющие формирование самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов, в которых возможность обратимого движения носителей деформации вытекает из их строения (т.е. связана с обратимостью движения междоменных границ). Часто повторяемые рассуждения о наследовании дислокаций как факторе обратимости в неупорядоченных твердых растворах не могут объяснить всего многообразия накопленных экспериментальных данных, в частности объяснить, почему в большинстве мартенситных сплавов с неупорядоченной решеткой обратимость деформации отсутствует.

МЕХАНИЗМ ОБРАТИМОЙ НЕУПРУГОСТИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Самоаккомодация предполагает, что граница между двумя доменами (эквивалентные варианты ориентационного соотношения) одновременно является плоскостью двойникования. В противном случае двойникование может порождать новые взаимные ориентации, которые при обратном превращении воспрепятствуют кристаллографической обратимости неупругой деформации.

Во всех сплавах с эффектом памяти формы аустенит имеет кубическую решетку с девятью плоскостями симметрии: тремя плоскостями типа $\{100\}$ и шестью плоскостями типа $\{110\}$. Таким образом, исследование возможности формирования самоаккомодационных комплексов сводится к нахождению индексов плоскостей решетки мартенсита, параллельных указанным плоскостям симметрии кубической решетки аустенита, и анализу возможности двойникования по этим плоскостям.

Общая схема анализа ориентационного соотношения на предмет возможности формирования самоаккомодационных комплексов включает: расчет матрицы ориентационного соотношения, описывающей переход от базиса решетки мартенсита к базису решетки аустенита (для расчета необходимо знать параметры решетки аустенитной и мартенситной фаз и ориентационного соотношения); расчет индексов плоскостей решетки мартенсита, параллельных плоскостям типа $\{110\}$ и $\{100\}$ кубической решетки аустенита; рационализацию, т.е. округление индексов плоскости, определение угла распараллеливания; оценку реальности двойникования по плоскости, соответствующей проведенному округлению.

Самоаккомодация и при не совсем точной параллельности плоскостей не исключена по двум причинам: во-первых, блочная структура кристалла допускает некоторый разворот одних блоков относительно других в пределах монокристалла или зерна поликристалла, во-вторых, механизм мартенситного превращения часто включает в себя поворот кристалла мартенситной фазы как целого, т.е. ориентационное соотношение может соблюдаться не совсем точно. Ключевыми становятся два вопроса: по каким плоскостям может происходить двойникование решетки мартенсита и какие углы “распараллеливания” плоскостей двойникования мартенсита и плоскостей симметрии аустенита не препятствуют самоаккомодации? Эти вопросы следует решать на основе анализа экспериментальных данных о кристаллографии мартенситных превращений в сплавах с эффектами памяти формы.

Оценка возможности самоаккомодации опирается в итоге на сравнение расчетных результатов с наблюдаемыми экспериментально. Моделирование картин дифракции на зерне аустенита с выделениями мартенсита и сравнение их с экспериментальными картинками представляется методически наиболее верным. Исходными данными для моделирования картин дифракции служат: ориентация кристалла аустенита относительно первичного луча; интервал длин волн излучения; параметры решеток аустенита и мартенсита и ориентационное соотношение; плоскость двойникования кристаллов мартенсита.

Вкратце остановимся на процедуре моделирования. Для построения матрицы $\hat{A}$ следует, исходя из ориентационного соотношения, указать три пары параллельных векторов в решетках исходной и выделяющейся фаз и тем самым получить три матричных уравнения. Решая систему уравнений, найти все элементы матрицы $\hat{A}$. Обычно ориентационное соотношение предполагает несколько кристаллографически эквивалентных вариантов, число которых определяется числом эквивалентных плоскостей типа $\{HKL\}$ и эквивалентных направлений типа $\langle hkl \rangle$, фигурирующих в ориентационном соотношении. При кубической структуре аустенита может быть не более 24 эквивалентных вариантов ориентационного соотношения. Каждому варианту соответствует своя матрица $\hat{A}_i$. Используя операторы симметрии $\hat{S}_i$ решетки аустенита, можно получить все 24 матрицы, исходя из одной матрицы $\hat{A}$: $\hat{A}_i = \hat{S}_i \cdot \hat{A}$, $i = 1, 2, 3, \dots, 24$. Операторы симметрии $\hat{S}_i$ осуществляют поворот решетки аустенита вокруг осей симметрии второго, третьего и четвертого порядков на углы, кратные $2\pi/2$, $2\pi/3$ и $2\pi/4$.

Их можно выразить через три оператора поворота вокруг осей X , Y , Z на угол $\pi/2$:

$$\begin{aligned}\hat{X} &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, & \hat{Y} &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, & \hat{Z} &= \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \\ \hat{S}_1 &= \hat{E}, & \hat{S}_2 &= \hat{X}^2, & \hat{S}_3 &= \hat{Y}^2, & \hat{S}_4 &= \hat{Z}^2, \\ \hat{S}_5 &= \hat{Z}\hat{X}^2, & \hat{S}_6 &= \hat{Z}\hat{Y}^2, & \hat{S}_7 &= \hat{Y}\hat{Z}^2, & \hat{S}_8 &= \hat{Y}\hat{X}^2, \\ \hat{S}_9 &= \hat{X}\hat{Y}^2, & \hat{S}_{10} &= \hat{X}\hat{Z}^2, & \hat{S}_{11} &= \hat{Z}\hat{X}, & \hat{S}_{12} &= \hat{S}_{11}^2, \\ \hat{S}_{13} &= \hat{Z}\hat{Y}, & \hat{S}_{14} &= \hat{S}_{13}^2, & \hat{S}_{15} &= \hat{X}\hat{Z}, & \hat{S}_{16} &= \hat{S}_{15}^2, \\ \hat{S}_{17} &= \hat{Y}\hat{X}, & \hat{S}_{18} &= \hat{S}_{17}^2, & \hat{S}_{19} &= \hat{X}, & \hat{S}_{20} &= \hat{Y}, \\ \hat{S}_{21} &= \hat{Z}, & \hat{S}_{22} &= \hat{X}^3, & \hat{S}_{23} &= \hat{Y}^3, & \hat{S}_{24} &= \hat{Z}^3.\end{aligned}$$

Мартенситные превращения в сплавах сопровождаются двойникованием мартенситных кристаллов. Двойникование не меняет межплоскостные расстояния, и обнаружить его можно по картинам дифракции на монокристаллах или методами электронной микроскопии. В общем случае двойникование должно сопровождаться появлением на дифракционных картинах дополнительной системы рефлексов. При моделировании дифракционных картин двойникование мартенситных кристаллов может быть учтено путем замены матрицы

ориентационного соотношения $\hat{A}$ на матрицу $\hat{A}\hat{D}$, где $\hat{D}$ — оператор двойникования.

Оператор двойникования, вид которого определяется плоскостью двойникования, может быть найден по аналогии с матрицей ориентационного соотношения — путем решения системы уравнений, связывающих индексы трех некопланарных векторов, принадлежащих исходной и двойниковой областям решетки мартенситной фазы. Поскольку нас интересует только взаимная ориентация базисных векторов элементарной ячейки, двойникование формально можно описать как поворот на 180° вокруг нормали к плоскости двойникования. Вектор нормали к плоскости двойникования остается неизменным, а все векторы, лежащие в плоскости двойникования, меняют свое направление на 180° . Индексы нормали к плоскости двойникования $[H_n K_n L_n]$, выраженные в виде вектора-столбца $|\sigma_n\rangle$, связаны с индексами плоскости двойникования $|\sigma\rangle = |HKL\rangle$ соотношением $|\sigma_n\rangle = \hat{g}^{-1} |HKL\rangle$, где $\hat{g}^{-1}$ — метрический тензор обратной решетки мартенсита. В качестве векторов, лежащих в плоскости двойникования, можно взять любые векторы, координаты (x, y, z) которых удовлетворяют уравнению $Hx + Ky + Lz = 0$: например $|\sigma_1\rangle = |\bar{K}H0\rangle$ и $|\sigma_2\rangle = |0L\bar{K}\rangle$.

Решая систему уравнений, найдем оператор двойникования по плоскости (HKL) :

$$\hat{D}_{HKL} = \frac{1}{N} \begin{vmatrix} HH_n - KK_n - LL_n & 2H_n K & 2H_n L \\ 2HK_n & KK_n - HH_n - LL_n & 2K_n L \\ 2HL_n & 2KL_n & LL_n - HH_n - KK_n \end{vmatrix}, \quad (2)$$

$$N = HH_n + KK_n + LL_n,$$

$\det \hat{D}_{HKL} = 1$ и $\hat{D}^2 = E$. Замена матрицы $\hat{A}$ на матрицу $\hat{A}\hat{D}$ позволяет распространить методику моделирования на случай двойникования кристаллов мартенсита. Сравнение модельных и экспериментальных картин дифракции позволяет судить о наличии двойников и при необходимости определять плоскости двойникования.

Двойниковая связь вариантов ориентационного соотношения

Не во всех случаях двойникование кристаллов мартенсита приводит к появлению дополнительных рефлексов на дифракционных картинах. Если плоскость двойникования мартенсита параллельна плоскости симметрии решетки аустенита, то двойникование не вносит изменений в ди-

фракционную картину, так как рефлексы двойника совпадут с рефлексами одного из возможных доменов. Другими словами, в этом случае двойникование переводит вариант ориентационного соотношения в кристаллографически эквивалентный ему вариант того же соотношения [7]. Данный случай может быть описан матричным уравнением $\hat{S}_i \hat{A} = \hat{D} \hat{A}$, откуда

$$\hat{D} = \hat{A}^{-1} \hat{S}_i \hat{A}. \quad (3)$$

Как было показано в [7], собственные значения матриц $\hat{D}$ и $\hat{S}_i$ совпадают, что дает возможность ограничиться поиском собственных значений 24 операторов $\hat{S}_i$. Для операторов с собственными значениями $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = -1, \lambda_3 = -1$ при любом ориентационном соотношении матрица вида

Таблица 1. Операторы симметрии $\hat{S}$ кубической решетки с собственными значениями $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = -1, \lambda_3 = -1$ и их собственные векторы

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

$\hat{D} = \hat{A}^{-1}\hat{S}_i\hat{A}$ будет двойнивающей (табл. 1). Все операторы $\hat{S}_2 - \hat{S}_{10}$ являются самосопряженными: $\hat{S}_2^{-1} = \hat{S}_2, \hat{S}_2^2 = \hat{E}$.

Была исследована возможность самоаккомодации в твердых растворах на основе полиморфных элементов: железа, марганца, кобальта, титана и циркония. В твердых растворах переходных *d*-металлов подгрупп IV–VIII в титане и цирконии могут формироваться две мартенситные фазы: гексагональный α' -мартенсит и (или) ромбический α'' -мартенсит. В сплавах с α'' -мартенситом наблюдается эффект памяти формы, а в сплавах с α' -мартенситом — нет. Оба мартенсита представляют собой пересыщенные неупорядоченные твердые растворы, образуются в одних и тех же системах в достаточно близких концентрационных интервалах. Реализация или отсутствие эффекта памяти формы, вероятно, связано с различиями в кристаллографических характеристиках превращений $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$, в том числе в возможности формирования самоаккомодационных комплексов.

Мартенсит α''

Ориентационное соотношение между решетками ОЦК β -фазы и α'' -мартенсита обычно задается в виде рисунка. Параллельность базисных векторов при сопряжении решеток соблюдается лишь приблизительно, поэтому анализировать пришлось несколько близких ориентационных соотношений. Матрицы рассчитывали для конкретного сплава $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Nb}_{10}$ [8] с параметрами решетки $a_\beta = 0.326, a_{\alpha''} = 0.319, b_{\alpha''} = 0.534$ нм. Критерием истинности ориентационного соотношения служило совпадение экспериментальных рентгенограмм с модельными, рассчитанными для каждого соотношения (рис. 1). Лучшее совпадение было получено для ориентационного соотношения вида $\{100\}_\beta \parallel \{001\}_\beta \parallel \{011\}_\beta \parallel \{100\}_{\alpha''}$, однозначно интерпретирующего интенсивные отражения. С учетом того что двойникование возможно не по любой плоскости, были найдены три пары почти параллельных плоскостей. Углы между плоскостями симметрии решетки аустенита и соответствующими плоскостями решетки мартенсита (углы распараллеливания) составляли:

$$\begin{aligned} \angle(100)_\beta(011)_{\alpha''} &= 0^\circ, \quad \angle(101)_\beta(111)_{\alpha''} = 2.46^\circ, \\ \angle(10\bar{1})_\beta(\bar{1}11)_{\alpha''} &= 2.46^\circ. \end{aligned}$$

Параметры решетки α'' -мартенсита в твердых растворах могут существенно различаться, что открывает возможность поиска параметров решетки α'' -мартенсита, при которых углы распараллеливания минимальны. Наибольший интерес для расчетов представляют сплавы, в которых экспериментально наблюдался эффект памяти формы, например сплавы системы Ti–Ta [9, 10]. Исходя из приведенных параметров решетки β -фазы и

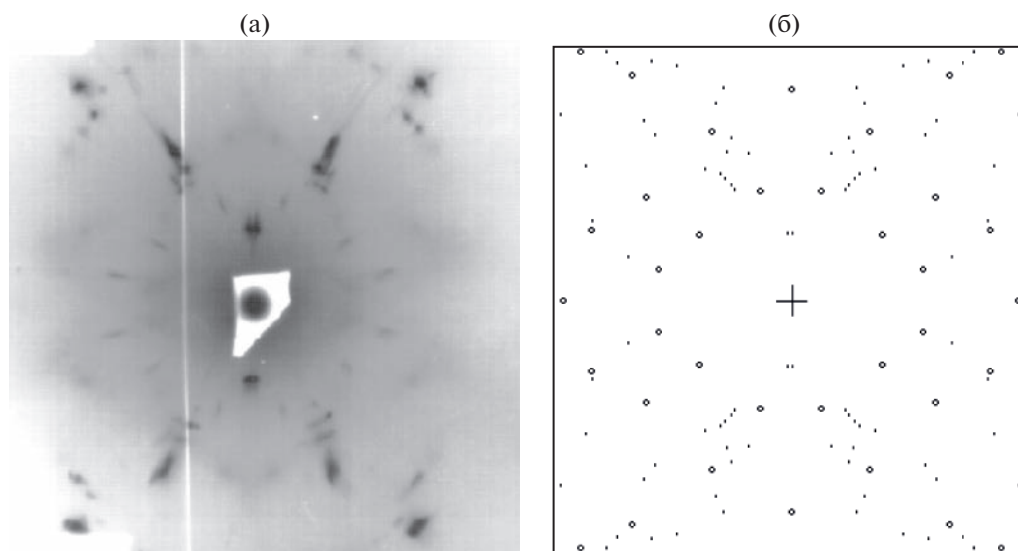


Рис. 1. Экспериментальная (а) и модельная (б) рентгенограммы монокристалла β -фазы сплава $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Nb}_{10}$ с выделениями кристаллов α'' -мартенсита.

α'' -мартенсита были рассчитаны также углы между указанными выше шестью парами плоскостей. Результаты расчета показали возможность формирования самоаккомодационных комплексов, в которых одновременно несколько разных плоскостей решетки мартенсита могут быть плоскостями двойникования, параллельными плоскостям симметрии решетки аустенита [8]. Во-первых, $\angle(100)_\beta(011)_{\alpha''} = 0^\circ$ выполняется для каждого сплава на основе титана. Во-вторых, отклонение от точной параллельности других пар плоскостей на углы 2° – 3° допустимо, так как их величина сравнима с углами разворота отдельных блоков мозаичного кристалла. Исходя из параметров решетки α'' -мартенсита, можно найти составы сплавов, оптимальные для самоаккомодации.

Мартенсит α'

Мартенсит α' формируется в целом ряде сплавов титана и циркония. Интересно проанализировать их в аспекте формирования самоаккомодационных комплексов. Мартенсит α' имеет ГПУ-решетку, его структура изоморфна структуре α -титана. Ориентация ГПУ-решетки α' -мартенсита относительно ОЦК β -фазы определяется соотношением Бюргерса:

$$\{1\bar{1}0\}_\beta \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}.$$

При заданном ориентационном соотношении параллельность плоскостей решеток аустенита и мартенсита не зависит от значений параметров решеток, а определяется лишь отношением c_α/a_α . В зависимости от состава параметры решеток β - и α' -фаз могут меняться в значительном диапазоне, но отношение c_α/a_α меняется несущественно. Для сплава $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Nb}_4$ углы между плоскостями решеток мартенсита и аустенита составляют: $\angle(10\bar{1})_\beta(1\bar{1}1)_{\alpha'} = 0.25^\circ$, $\angle(01\bar{1})_\beta(1\bar{1}\bar{1})_{\alpha'} = 0.25^\circ$. Такие углы распараллеливания не должны препятствовать самоаккомодации, однако в сплавах с α' -мартенситом формирования самоаккомодационных комплексов не наблюдается. Скорее всего двойникование кристаллов α' -мартенсита в сплавах на основе титана и циркония происходит по другим плоскостям. Обычно ГПУ-решетки двойниваются по плоскости (012); есть данные о двойниковании по плоскостям (011), (101), (111) и (112), но плоскости $(1\bar{1}\bar{1})$ или $(1\bar{1}1)$ к этим системам двойникования не относятся.

Совпадение конфигурации рефлексов на экспериментальной лауэграмме зерна монокристалла сплава $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Nb}_4$ и модельных рентгенограммах, учитывающих двойникование по различным плоскостям, показывает, что двойникование кристаллов α' -мартенсита происходит по плоскости (101), составляющей с плоскостями симметрии решетки аустенита углы не

менее 9.2° , что выходит за рамки кристаллографических условий формирования самоаккомодационных комплексов.

Подводя итоги, можно сказать, что проведенные расчеты [11, 12] показали параллельность плоскостей симметрии аустенита и плоскостей двойникования мартенсита в сплавах трех систем: в сплавах на основе γ -марганца (при сопряжении ГЦК-решетки аустенита с тетрагональной и ромбической решетками мартенсита) и в сплавах на основе титана (циркония) при сопряжении ОЦК-решетки аустенита с решеткой ромбического α'' -мартенсита — именно в тех сплавах, в которых экспериментально наблюдался эффект памяти формы. В сплавах на основе кобальта, железа, титана (в случае формирования α' -мартенсита) приведенное выше условие не выполняется, и эффект памяти формы не наблюдается.

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА САМОАККОМОДАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Самоаккомодация требует наличия нескольких плоскостей двойникования мартенсита, параллельных плоскостям симметрии аустенита, что в случае низкосимметричной решетки мартенсита маловероятно. Отсюда ясно, что мартенситные превращения дисторсионного типа наиболее подходят для выполнения условий приблизительной параллельности соответствующих плоскостей. Малая дисторсия кубической решетки оставляет практически параллельными системы плоскостей типа $\{110\}$ и $\{100\}$ в решетках аустенита и мартенсита, но часть таких плоскостей мартенсита (в силу дисторсии решетки) перестают быть плоскостями симметрии, открывая возможность двойникования по этим плоскостям.

Изменение формы элементарной ячейки при мартенситных превращениях отражается и на макроскопической форме претерпевшей превращение области аустенита. Реализация различных вариантов ориентационных соотношений компенсирует формоизменение на уровне зерна поликристалла. Подобная компенсация ответственна за формирование самоаккомодационных комплексов — совокупности кристаллов мартенсита с компенсированным (частично или полностью) формоизменением.

Число возможных вариантов доменной структуры самоаккомодационных комплексов ограничено и поддается классификации, ввиду того что аустенит имеет кубическую решетку, для которой число кристаллографически эквивалентных вариантов ориентационных соотношений n (число доменов с различной ориентацией) лежит в интервале $3 < n < 24$. В гипотетическом случае мар-

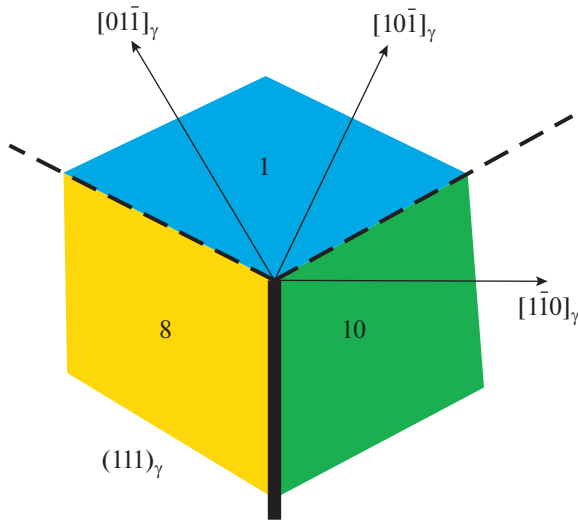


Рис. 2. Схема возможного двойникового тетрагонального мартенсита в сплавах на основе γ -Mn. Здесь и далее цифры обозначают номера доменов.

тенсита с наименьшей симметрией — триклинной дисторсии решетки — для полной компенсации формоизменения необходимо включить в самоаккомодационные комплексы все 24 домена [13]. Но реально имеют место дисторсионные искажения решетки с формированием тетрагонального (Mn—Cu), ромбического (Mn—Fe) и ромбоэдрического (никелид титана) мартенситов.

Тетрагональная дисторсия

Решетка тетрагонального мартенсита в сплавах Mn—Cu представляет собой сжатую вдоль одного из ребер (базисный вектор c) кубическую решетку аустенита с ориентационными соотношениями вида

$$(001)_A \parallel (001)_M, \quad [100]_A \parallel [100]_M. \quad (4)$$

В этом случае имеются всего три эквивалентных варианта ориентационных соотношений — с осью c вдоль трех базисных векторов куба, а двойникование разрешено по четырем плоскостям: $(01\bar{1})$, (011) , $(10\bar{1})$ и (101) . Однако построить из этих доменов самоаккомодационные комплексы удастся с некоторыми оговорками. Элементарные ячейки решеток аустенита и мартенсита преобразуются друг в друга путем однородной деформации, которая в применении к сфере единичного радиуса превращает ее в эллипсоид

$$\frac{x'^2}{(1+\varepsilon_1)^2} + \frac{y'^2}{(1+\varepsilon_1)^2} + \frac{z'^2}{(1+\varepsilon_3)^2} = 1,$$

или $ax^2 + ay^2 + a_{33}z^2 = 1.$

Замена матрицы ориентационных соотношений $\hat{A}_1$ на $\hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_4, \hat{A}_5, \hat{A}_6, \hat{A}_{21}, \hat{A}_{24}$ не меняет уравнение эллипсоида деформации; замена $\hat{A}_1$ на $\hat{A}_7, \hat{A}_8, \hat{A}_{12}, \hat{A}_{13}, \hat{A}_{15}, \hat{A}_{17}, \hat{A}_{20}, \hat{A}_{23}$ меняет уравнение эллипсоида деформации первого варианта на уравнение второго варианта $ax^2 + a_{33}y^2 + az^2 = 1$, а матрицы $\hat{A}_9, \hat{A}_{10}, \hat{A}_{11}, \hat{A}_{14}, \hat{A}_{16}, \hat{A}_{18}, \hat{A}_{19}, \hat{A}_{22}$ — на уравнение третьего варианта $a_{33}x^2 + ay^2 + az^2 = 1$. Усреднение деформации по трем вариантам ориентационных соотношений приводит к уравнению сферы. Казалось бы, построение соответствующего трехдоменного комплекса обеспечивает самоаккомодацию, однако это лишь необходимое условие, но не достаточное. Следует еще обратить внимание на то, чтобы соседние домены были разделены плоскостью двойникования. Если в качестве исходного взять домен $\hat{A}_1$, то при его двойниковании по плоскостям $(01\bar{1})$ или (011) соседями могут быть домены 8 или 7 с одной стороны, при его двойниковании по плоскостям $(10\bar{1})$ или (101) — домены 10 или 9 с другой. Однако переход от домена 7 к доменам 9 или 10 реализуют недвойникующие операторы $\hat{S}_{17}$ и $\hat{S}_{13}$, как и при переходе от домена 8 к доменам 9 или 10 — недвойникующие операторы $\hat{S}_{15}$ и $\hat{S}_{12}$. Построенный таким образом комплекс (рис. 2) основан на компенсации деформации, но в нем не все соседствующие домены связаны операцией двойникования. Такие домены не могут расти один за счет другого путем скольжения при наложении напряжений, и самоаккомодация будет затруднена.

Ромбическая дисторсия

В сплавах системы Mn—Fe мартенсит имеет ромбическую решетку, ориентированную относительно решетки аустенита так, что $(001)_A \parallel (001)_M$, $[100]_A \parallel [100]_M$ (двойникование мартенсита разрешено по всем шести плоскостям типа $\{110\}$). Соответствующая превращению деформация решетки в применении к сфере единичного радиуса превращает ее в эллипсоид деформации: сфера $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ переходит в эллипсоид

$$\frac{x'^2}{(1+\varepsilon_1)^2} + \frac{y'^2}{(1+\varepsilon_2)^2} + \frac{z'^2}{(1+\varepsilon_3)^2} = 1.$$

или $a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 = 1.$

Такое ориентационное соотношение предполагает наличие шести кристаллографически эквивалентных вариантов соотношений. Им соответствуют матрицы, приведенные в табл. 2. Если взять по домену из каждой строки табл. 2 и собрать из них самоаккомодационный комплекс, то

усредненная деформация по комплексу равна нулю (рис. 3).

Отметим, что для ромбического мартенсита усредненная деформация равна нулю и в комплексе из трех доменов (первый — из группы $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_4$, второй из — $\hat{A}_9, \hat{A}_{10}, \hat{A}_{19}, \hat{A}_{22}$ и третий из — $\hat{A}_{11}, \hat{A}_{14}, \hat{A}_{16}, \hat{A}_{18}$). Однако ни один домен из группы 1 не связан операцией двойниковогоания ни с одним доменом из группы 2 или 3, поэтому о полной самоаккомодации в результате релаксации упругих напряжений путем двойниковогоания здесь речь не идет.

Для построения шестидоменного самоаккомодационного комплекса ромбического мартенсита необходимы три плоскости двойниковогоания, например $(1\bar{1}0), (10\bar{1})$ и $(01\bar{1})$ (двойниковоание решетки мартенсита по этим плоскостям возможно). В результате двойниковогоания по этим плоскостям может быть сформирован шестидоменный комплекс (рис. 3). В итоге можно построить четыре самоаккомодационных комплекса по шесть доменов в каждом.

Заметим, что если выстроить по этой же схеме домены тетраэдрического мартенсита, то сформируется самоаккомодационный комплекс “шестерик” без перечисленных выше недостатков — отсутствия двойниковой связности доменов. Но следует помнить, что такой комплекс содержит вдвое больше доменов, чем число различных вариантов ориентационных соотношений — каждый вариант будет в комплексе представлен дважды.

Но самое главное — в сплавах на основе γ -Mn формирования самоаккомодационного комплекса не наблюдается [6], по-видимому, в силу невозможности “вписания” предложенных выше комплексов в кубическую решетку аустенита. Причиной формирования самоаккомодационного комплекса является именно минимизация упругой энергии, т.е. огранка регулируется энергией межфазной границы. Внешняя поверхность комплекса является многогранником, симметрия которого должна “вписываться” в анизотропию упругих свойств аустенита. Оси симметрии кубической решетки аустенита должны совпадать с осями симметрии комплекса — многогранника, составленного из мартенситных кристаллов, чего нельзя достичь в комплексе из трех или шести доменов ввиду невозможности построения из них разумной конструкции с осью симметрии четвертого порядка.

Ромбоэдрический R-мартенсит в сплавах на основе TiNi

Мартенситное превращение $B2 \rightarrow R$ в сплавах на основе TiNi фактически представляет собой

Таблица 2. Матрицы ориентационного соотношения A и уравнения эллипсоидов деформации

A_1, A_2, A_3, A_4	$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 = 1$
A_5, A_6, A_{21}, A_{24}	$a_{22}x^2 + a_{11}y^2 + a_{33}z^2 = 1$
A_7, A_8, A_{20}, A_{23}	$a_{33}x^2 + a_{22}y^2 + a_{11}z^2 = 1$
$A_{12}, A_{13}, A_{15}, A_{17}$	$a_{11}x^2 + a_{33}y^2 + a_{22}z^2 = 1$
$A_9, A_{10}, A_{19}, A_{22}$	$a_{22}x^2 + a_{33}y^2 + a_{11}z^2 = 1$
$A_{11}, A_{14}, A_{16}, A_{18}$	$a_{33}x^2 + a_{11}y^2 + a_{22}z^2 = 1$

ромбоэдрическую дисторсию, которая может быть получена растяжением кубической решетки аустенита вдоль пространственной диагонали куба (направления $\langle 111 \rangle$). У куба четыре пространственные диагонали, тогда и эквивалентных вариантов ориентационных соотношений между решетками аустенита и мартенсита будет четыре. Решетка мартенсита двойникуется по плоскостям типа $\{100\}_M$, практически параллельным (в силу малости ромбоэдрической дисторсии) плоскостям аустенита с теми же индексами $\{100\}_A$.

Проведем последовательное двойниковоание исходного мартенситного кристалла (вариант 1) по двум плоскостям, параллельным плоскостям симметрии аустенита (100) и (010) . Полученный комплекс — “четверик” — содержит четыре домена, отвечающих четырем разным вариантам ориентационных соотношений. Схема расположения доменов в самоаккомодационном комплексе “четверик” приведена на рис. 4 (плоскости двойниковогоания перпендикулярны плоскости рисунка).

Но имеется еще одна возможная плоскость двойниковогоания, параллельная плоскости сим-

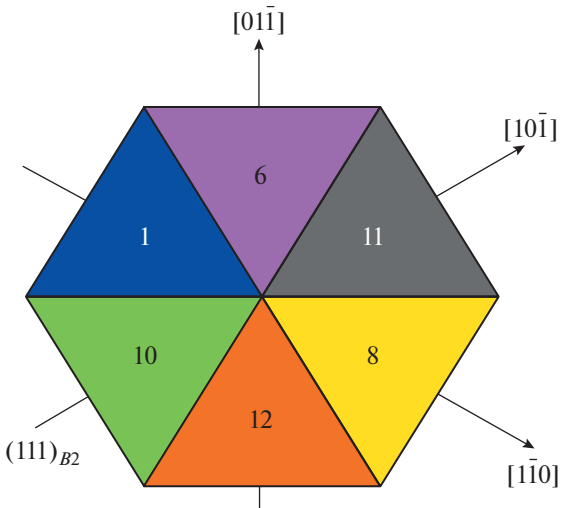


Рис. 3. Схема возможного двойниковогоания ромбического мартенсита в сплавах на основе γ -Mn.

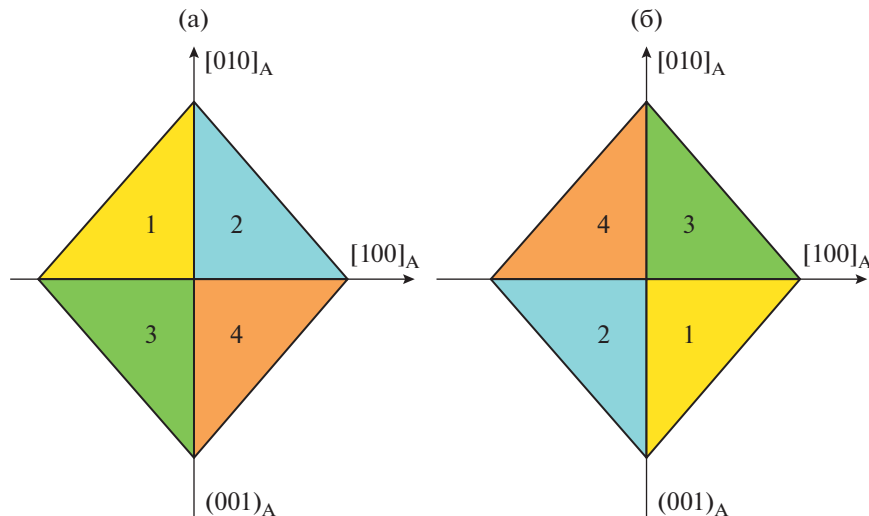


Рис. 4. Верхняя (а) и нижняя (б) части самоаккомодационного комплекса R -мартенсита после двойникового по плоскости (001).

метрии аустенита (001) (она лежит в плоскости рис. 4). Двойникование “четверика” по этой плоскости разделяет комплекс на две части — нижнюю и верхнюю, но не добавляет новых вариантов ориентационных соотношений, а приводит лишь к повороту одной части относительно другой на 180° (рис. 4б). Поскольку все возможные варианты ориентационных соотношений включены в комплекс, он точно будет самоаккомодационным.

Таким образом, самоаккомодационный комплекс R -мартенсита представляет собой октаэдр, построенный из двух соединенных основаниями четырехугольных пирамид. В приведенных примерах плоскости двойникового ортогональны друг другу. Этот случай следует проанализировать с более общих позиций.

Параметры $a_{B2} \approx a_R$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \pm \varphi \neq 90^\circ$. Угол $\varphi \approx 1^\circ - 2^\circ$, $\cos \varphi \cong 1$, $a = \sin \varphi < 0.04$. Тогда матрица ориентационных соотношений и обратная ей матрица ввиду малости a имеют вид:

$$\hat{A}_1 = \begin{vmatrix} (1 + \varepsilon) \cos \varphi & \sin \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & (1 + \varepsilon) \cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & \sin \varphi & (1 + \varepsilon) \cos \varphi \end{vmatrix},$$

$$\hat{A}_1^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & -a & -a \\ -a & 1 & -a \\ -a & -a & 1 \end{vmatrix}.$$

С учетом того, что $|xyz\rangle = \hat{A}_1^{-1} |x'y'z'\rangle$, уравнение сферы $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ преобразуется в уравнение эллипсоида

$$(1 + 2a^2)(x'^2 + y'^2 + z'^2) - 2(2a - a^2)(x'y' + y'z' + z'x') = 1.$$

Используя операторы симметрии $\hat{S}_2, \hat{S}_3, \hat{S}_4$, получим еще три уравнения сфер для трех других ориентаций мартенсита. Сумма четырех уравнений дает уравнение сферы:

$$(1 + 2a^2)(x'^2 + y'^2 + z'^2) - 2(2a - a^2) \times 0 = 1,$$

или $x'^2 + y'^2 + z'^2 = \frac{1}{1 + 2a^2} \approx 1.$

Итак, усреднение по четырем доменам приводит к уравнению сферы, что неудивительно, так как в случае R -мартенсита самоаккомодационный комплекс “четверик” содержит все варианты ориентационных соотношений решеток. Четырехдоменные самоаккомодационные комплексы R -мартенсита в сплавах на основе никелида титана наблюдались экспериментально [3]. Однако более вероятным представляется не пирамидальная, а октаэдрическая форма комплекса (рис. 5), к которой можно прийти путем двойникового четырехгранной пирамиды по плоскости ее основания. Схемы расположения доменов в верхней и нижней половинах комплекса приведены на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полная самоаккомодация кристаллов R -мартенсита и $B19'$ -мартенсита в никелиде титана требует включения в самоаккомодационные комплексы всех вариантов ориентационных соотношений. Однако комплексы из шести доменов моноклинного мартенсита $B19'$ многократно наблюдались экспериментально [14, 15], что требует

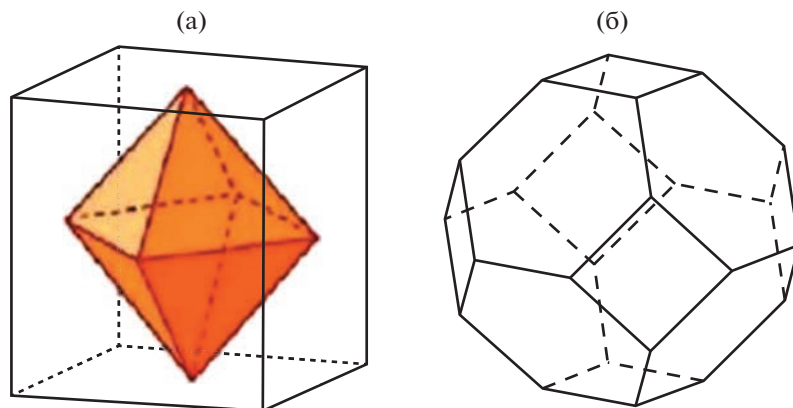


Рис. 5. Возможная огранка самоаккомодационного комплекса R -мартенсита в виде октаэдра (платоново тело) (а) или усеченного октаэдра (архимедово тело) (б).

каких-то объяснений — ведь в комплексе, включающем шесть из 12 вариантов ориентационных соотношений, полная самоаккомодация не достижима [13].

Для объяснения причин формирования комплексов с неполной самоаккомодацией (релаксацией упругой энергии) следует обратить внимание на то, что в эксперименте имеем дело с комплексами, выходящими на внешнюю поверхность кристалла аустенита. В этом случае релаксация в направлении нормали к поверхности может отличаться от релаксации в перпендикулярных нормали направлениях, так как открытая поверхность мартенситного кристалла не испытывает упругого воздействия со стороны аустенитной матрицы. В первом приближении это условие математически означает, что минимизация упругой деформации по комплексу может ограничиться двумя направлениями, перпендикулярными нормали.

Например, усреднение по комплексу из четырех доменов приводит к уравнению эллипсоида вращения $4ax^2 + 4ay^2 + 4a_{33}z^2 = 4$. Тогда напряжения вдоль длинной оси эллипсоида и перпендикулярно ей будут заведомо неодинаковы. Если направить длинную ось перпендикулярно поверхности аустенитного кристалла, то остается лишь реализовать аккомодацию в двух измерениях (исключается направление, перпендикулярное поверхности). Математически это сводится к замене эллипсоида деформации эллипсом (пересечение эллипсоида с поверхностью кристалла).

Вопрос о самоаккомодации примыкает к задаче о внешней огранке кристаллов мартенсита — задаче достаточно сложной, и в общем случае пока далекой от решения. Если кристаллы мартенсита находятся внутри аустенитной матрицы, они обычно имеют линзообразную форму, и вопрос о внешней огранке ведет к поиску габитусных

плоскостей, прогнозирование которых редко бывает успешным, так как требует рассмотрения баланса упругой и поверхностной энергии. Но есть и частные случаи, которые позволяют более оптимистично смотреть на возможность расчета габитусных плоскостей.

Это кристаллы мартенсита, имеющие форму плоскопараллельной пластины, пронизывающей кристалл аустенита, с выходом на его внешнюю поверхность. Для такого объекта можно пренебречь упругой энергией и сосредоточиться на энергии когерентной межфазной границы мартенсит–аустенит, минимизация которой может указать путь поиска габитусной плоскости.

Подобные соображения справедливы и для граней самоаккомодационных комплексов. Причиной формирования комплексов является именно минимизация упругой энергии, т.е. огранка регулируется энергией межфазной границы. Однако для самоаккомодационного комплекса ситуация несколько иная, поскольку его внешняя поверхность является многогранником, симметрия которого должна «вписываться» в анизотропию упругих свойств аустенита. При этом оси симметрии кубической решетки аустенита должны совпадать с осями симметрии самоаккомодационного комплекса — многогранника, составленного из мартенситных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. 284 p.
3. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / Ред. Пушин В.Г. Екатеринбург: УрОРАН, 2006. 483 с.

4. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
5. Хунджуга А.Г. Структурные превращения в сплавах с эффектами памяти формы. Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2014. 168 с.
6. Винтайкин Е.З., Удовенко В.А., Литвин Д.Ф. и др. // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 104.
7. Хунджуга А.Г., Сорокин А.В., Чернов Е.В. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1991. Т. 32. № 5. С. 86.
8. Хунджуга А.Г., Птицын А.Г., Бровкина Е.А., Чжэн Шао-тао // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 11. С. 1093.
9. Dobromyslov A.V., Elkin V.A. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 440. P. 324.
10. Добромыслов А.В., Долгих Г.П., Дуткевич Я., Треногина Т.Л. // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 5. С. 539.
11. Хунджуга А.Г., Бровкина Е.А., Шао-тао Чжэн // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 2010. № 3. С. 27.
12. Хунджуга А.Г., Бровкина Е.А., Чжэн Шао-тао // Перспективные материалы. 2010. № 6. С. 12.
13. Хунджуга А.Г., Бровкина Е.А., Птицын А.Г. и др. // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 2019. № 6. С. 75.
14. Nishida M., Nishiura T., Kawano H., Inamura T. // Philos. Mag. 2012. V. 92. № 17. P. 2215.
15. Soejima Y., Motomura S., Mitsuhashi M. et al. // Acta Materialia. 2016. V. 103. P. 352.