

PACS numbers: 61.50.Ks, 61.72.Nh, 62.20.Fe, 64.70.Kb, 65.40.De, 81.30.Kf, 81.40.-z

Деформационные явления при мартенситных превращениях

Ю. Н. Коваль, В. А. Лободюк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Рассмотрены и проанализированы такие необычные явления и свойства, обусловленные обратимыми мартенситными превращениями, как эффект памяти формы, сверхупругость и некоторые другие, а также такие определяющие их параметры, как кристаллическая структура исходной и мартенситной фаз, морфология мартенситных кристаллов, их тонкая структура, механизмы перестройки при мартенситных превращениях в различных металлах и сплавах. Рассмотрены и обсуждены механизмы, обуславливающие восстановление исходной формы и состояния. Приведены наиболее характерные примеры практического использования этих необычных свойств.

Розглянуто і проаналізовано такі незвичайні явища та властивості, спричинені оборотними мартенситними перетвореннями, як ефект пам'яті форми, надпружність та деякі інші, а також такі визначаючі їх параметри, як кристалічна структура початкової та мартенситної фаз, морфологія мартенситних кристалів, їхня тонка структура, механізми перебудови при мартенситних перетвореннях у різноманітних металах та стопах. Розглянуто та обговорено механізми, що обумовлюють відновлення вихідної форми та початкового стану. Приведено найбільш характерні приклади практичного використання таких незвичайних властивостей.

Some unusual phenomena and properties caused by the reversible martensitic transformations such as the shape memory effect, superelasticity, etc. and such parameters as crystal structure of the parent and martensitic phases, morphology of the martensitic crystals, their fine structure, mechanisms of the reconstruction during austenite–martensite transformations are considered and analysed. The mechanisms, which cause a restoration of the initial form and state, are examined and discussed. The most typical examples of the practical applications of these unusual properties are given.

Ключевые слова: структура, мартенситное превращение, перестройка, деформация, межфазные границы, подвижность, обратимость, эффект памяти

ти формы, сверхупругость.

(Получено 10 февраля 2006 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию механизма и кинетики мартенситных превращений (МП), протекающих как при охлаждении, так и под влиянием различных внешних воздействий, значительно вырос после опубликования в 1963–1968 гг. работ, в которых на сплавах TiNi (получивших название «нитинол») обнаружили изменение длины образца при охлаждении под нагрузкой [1–3]. Сначала это явление приписывали изменению состава сплавов при приложении напряжений [1]. Однако в более поздних работах было установлено, что такое изменение длины обусловлено прямым МП, происходящим при приложении напряжений, и обратным превращением при нагреве после снятия нагрузки. Деформация за счет образования под влиянием напряжений предпочтительных по отношению к направлению приложения напряжений вариантов мартенсита и ее уменьшение (или полное восстановление исходных размеров) при нагреве, обусловленное протеканием обратного МП, получило название «**эффект памяти формы**» (ЭПФ) и было объяснено обратимостью МП [4]. Следует, однако, отметить, что восстановление исходного состояния и структуры высокотемпературной фазы при нагреве после прямого МП, происходящего при охлаждении в нагруженном состоянии, наблюдали во многих работах, посвященных исследованию различных аспектов МП, значительно раньше, не называя это громким термином ЭПФ [5–10]. В этих исследованиях, проведенных на сплавах AuCd [5, 9], InTl [6, 8], CuZn [8], CuAlNi [10], установлен ряд эффектов, связанных с изменением формы, размеров образцов и структурной наследственностью (восстановлением исходной микроструктуры) и обусловленных протеканием прямого МП при охлаждении под нагрузкой и обратного превращения при нагреве со снятой нагрузкой. Многие из этих эффектов нашли экспериментальное подтверждение в последующих работах, которые будут рассмотрены далее. Они получили названия: **псевдоупругость** или **сверхупругость**, **псевдопластичность** или **сверхпластичность**, **ферроупругость** или **резиноподобное поведение**. Были обнаружены и другие эффекты (например, высокое демпфирование), обусловленные обратимым МП. Всех их объединили под общим названием «**необычные физико-механические свойства, обусловленные МП**». Подробно об этих эффектах и явлениях и вызывающих их причинах будет сказано ниже, в соответствующем разделе данного обзора.

В обзоре рассмотрены следующие вопросы, имеющие отношение

к необычным явлениям и механическим свойствам, обусловленным протеканием обратимых МП под влиянием внешних воздействий:

- типы мартенситных превращений, гистерезис, обратимость МП;
- перестройка кристаллических структур при МП, взаимные ориентировки между фазами, однородный сдвиг;
- морфологические и микроструктурные особенности мартенсита. аккомодация и релаксация возникающих при МП напряжений;
- мартенситное превращение под влиянием напряжений; деформация по мартенситному механизму;
- структура, состояние и подвижность межфазных границ;
- деформация по мартенситному механизму и пластическая деформация, их подобие и различие;
- эффект памяти формы, сверхупругость, сверхпластичность — явления и свойства, обусловленные деформацией по мартенситному механизму;
- практическое применение сплавов с необычными механическими свойствами, обусловленными МП.

ТИПЫ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ГИСТЕРЕЗИС, ОБРАТИМОСТЬ МП

Мартенситное превращение является одним из основных видов фазовых превращений в твердом состоянии. Оно происходит во многих сплавах (на основе Fe, Cu, Au, Ag, Co, Ti), чистых металлах (Fe, Co, Ti и др.) и полимерах. Основными особенностями, объединяющими все превращения мартенситного типа в одну группу, являются закономерность перемещений атомов друг относительно друга, кооперативность и направленность таких перемещений в процессе перестройки кристаллической структуры из исходной фазы в образующуюся, что приводит к макроскопическому смещению и появлению рельефа на предварительно полированной поверхности [11, 12]. Обобщение экспериментальных результатов привело Г. В. Курдюмова в 1936 г. к следующему определению мартенситного превращения [11]: **мартенситное превращение состоит в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межуатомные.**

Это определение отмечает то главное, что выделяет МП среди других фазовых превращений, и в то же время избегает излишней детализации механизма самой перестройки. Закономерность перестройки при МП вытекает из строгих кристаллогеометрических соотношений между кристаллическими структурами (решетками) исходной и мартенситной фаз. Однако данных по взаимной ориентировке фаз недостаточно для полного описания перестройки кристаллической структуры при МП. Необходимы также сведения о

межфазной границе (габитусной плоскости) кристаллов мартенсита и исходной фазы, о направлении и величине макроскопического (однородного) сдвига, характере (типе) неоднородного сдвига (сдвигов), необходимого для завершения перестройки структуры при МП. Такие данные были получены в многочисленных работах, посвященных исследованию механизма и кинетики МП в различных металлах и сплавах. Эти результаты будут рассмотрены ниже, в соответствующих разделах обзора.

Согласно теории, предложенной Г. В. Курдюмовым, МП можно рассматривать как фазовые превращения в однокомпонентных системах, протекающие путем зарождения и роста кристаллов новой фазы. На основании этой теории были предсказаны новые виды МП: изотермическое (при постоянной температуре) превращение аустенита в мартенсит при достаточно низких температурах, существование термоупругих кристаллов мартенсита и термоупругого равновесия [12]. Впоследствии эти виды МП были обнаружены экспериментально, сначала на сплавах железа (изотермическое — в FeNiMn [13]) и меди (термоупругое — в CuAlNi [14]), а затем и в других сплавах.

Все МП по кинетике возникновения (зависимости от температуры и времени) можно условно разделить на два типа (вида): **атермические** и **изотермические**. Однако необходимо отметить, что есть ряд сплавов, в которых возможны одновременно обе эти кинетики или одна сменяет другую в произвольной последовательности.

Протекающее по атермической кинетике МП не зависит от скорости охлаждения, его нельзя задержать самыми высокими скоростями охлаждения, а при остановке охлаждения превращение быстро затухает. Превращение по атермической кинетике (атермическое МП) имеет четко выраженные температуры начала и конца прямого (M_n , M_k) и обратного (A_n , A_k) переходов, то есть превращение протекает в определенном интервале температур и характеризуется некоторым гистерезисом. Существует несколько способов (методов) определения величины гистерезиса: по разности температур ($A_n - M_n$), по разности температур, при которых образуется 50% мартенситной (при прямом переходе) и 50% исходной (при обратном переходе) фаз ($M_{50} - A_{50}$). Величина гистерезиса при атермическом МП может колебаться от нескольких сотен градусов (превращение с большим гистерезисом, например, в сплавах на основе Fe) до нескольких десятков градусов (термоупругое превращение, например, в сплавах на основе Cu).

В сплавах с большим гистерезисом кристаллы быстро достигают своих конечных размеров (при охлаждении ниже M_n) и дальнейшее превращение, которое часто растягивается на значительный интервал температур, происходит путем появления новых кристаллов мартенсита. Однако в случае термоупругого МП увеличение коли-

чества мартенситной фазы при последующем понижении температуры может происходить и за счет подрастания ранее возникших кристаллов мартенсита.

Для обратного превращения требуется значительный перегрев и, кроме того, оно часто происходит не путем перемещения межфазных границ в сторону мартенситной фазы, а посредством возникновения в кристаллах мартенсита участков исходной фазы и их последующего увеличения при нагреве. Но в ряде сплавов могут одновременно осуществляться и оба механизма обратного перехода. При прямом МП с большим гистерезисом образуются кристаллы мартенсита с дислокациями, двойниками и дефектами упаковки, а после обратного превращения исходная фаза содержит высокую плотность дислокаций, то есть начальное состояние (до превращения) не восстанавливается. Это явление известно под названием «фазовый наклеп».

Термоупругое МП характеризуется не только малым гистерезисом. Отличительной и может наиболее существенной чертой этого типа МП является высокая подвижность границ мартенситных кристаллов, что является результатом их высокой сопряженности (когерентности) с исходной фазой и сохранения упругой энергии в процессе превращения. Однако при таком переходе может происходить только **упругая** и должна отсутствовать **пластическая** аккомодация [15]. Этот вывод был сделан на основании рассмотрения изменения свободной энергии при образовании мартенситного кристалла единичного объема в виде сплюснутой сферы радиусом r и толщиной s . Для термоупругого равновесия (между исходной фазой и мартенситной фазой) необходимо выполнение следующего условия:

$$\Delta g_{\text{хим.}} + \Delta g_{\text{упр.}} = 0,$$

то есть должен существовать баланс между химической движущей силой и возникающей при МП упругой энергией. Этот баланс выполняется для каждого образующегося мартенситного кристалла. В [15] отмечается, что химическая движущая сила практически постоянна по всему химически однородному материалу, в то время как энергия упругой деформации (упругая энергия) существенно неоднородна в частично превращенном образце. Таким образом, при описании МП необходимо рассматривать термоупругое равновесие для каждого отдельного мартенситного кристалла. В процессе движения межфазной границы возникают силы трения, которые приводят к отклонению от действительного термоупругого равновесия и некоторому дополнительному гистерезису превращения. Если в результате релаксации поля упругой деформации вокруг мартенситной пластины происходит пластическая аккомодация, например, за счет образования дислокаций (и их скольжения), это нару-

шает баланс химической и упругой энергии и возникает добавочная необратимая компонента в общем изменении энергии. Такая ситуация обуславливает дополнительную потерю подвижности межфазной границы, что препятствует ее обратному движению при повышении температуры. В результате обратное МП может происходить (и часто происходит) путем «зарождения» и последующего роста исходной фазы в мартенситной в случае не термоупругого МП (такая ситуация, например, часто наблюдается при обратном МП в сплавах FeNi). Возникновению дислокаций и их скольжению (то есть необратимой пластической деформации) могут препятствовать низкие упругие модули материала, в котором происходит МП, и упрочнение за счет образования дальнего порядка. Здесь необходимо также отметить, что полные дислокации в неупорядоченном сплаве становятся частичными в упорядоченном, а, как известно, частичные дислокации обладают значительно более высокой подвижностью, чем полные. Таким образом, по мнению авторов работы [15], главным необходимым и достаточным условием появления термоупругого МП (термоупругости) является отсутствие пластической аккомодации при превращении.

Во всех случаях термоупругого мартенситного превращения на самом деле нужно говорить о частичной когерентности, так как между исходной и мартенситной фазами в реальных сплавах не могут существовать действительно когерентные границы, поскольку в этих фазах нет сопрягающихся (на границе) плоскостей, для которых межплоскостные расстояния были бы равны, а только в этом случае и можно говорить о полной сопряженности (когерентности) на границе раздела двух фаз. Отсутствие реальной когерентности подтверждается экспериментальными наблюдениями, проведенными методом электронной микроскопии высокого разрешения, структуры межфазных границ термоупругих кристаллов мартенсита, возникших в сплавах TiNi [16]. При частичной когерентности межфазная граница состоит из когерентных участков, разделенных дислокациями. Однако и при частичной когерентности («полуккогерентности») границы сохраняют высокую подвижность.

При изменении температуры в случае термоупругого МП межфазная граница может перемещаться в сторону исходной (при охлаждении) или мартенситной (при нагреве) фазы. Прекращение охлаждения приводит к остановке границы и, соответственно, роста кристалла. Однако достаточно небольшого, несколько градусов, изменения температуры для того, чтобы граница опять начала двигаться. Таким же образом ведут себя кристаллы мартенсита (их границы) и под влиянием приложенных напряжений: при увеличении напряжений кристаллы растут, а при их снятии уменьшают свои размеры и исчезают.

Изменение состояния исходной фазы может привести к существ-

венному уменьшению гистерезиса и появлению некоторой «наведенной» термоупругости [17, 18]. На сплавах Fe–30 Ni–4 Ti и Fe–23 Ni–10 Co–10 Ti (мас. %), в которых возможен изоморфный распад, показано, что в результате старения при температурах 650°C (8 мин) и 700°C (1 мин) образуются когерентные и особым образом распределенные в исходной фазе дисперсные частицы γ' -фазы. В таких сплавах с дисперсными частицами при охлаждении возникает мартенситная α -фаза с высокой тетрагональностью кристаллической решетки ($c/a = 1,12–1,017$) и происходит значительное уменьшение гистерезиса превращения. Авторы этих работ считают, что тетрагональность решетки мартенсита вызвана появлением полей упругих сдвиговых смещений вокруг частиц, унаследованных из исходной фазы при МП, а повышенная тетрагональность улучшает условия для сохранения когерентности между образующейся мартенситной и исходной фазами и обеспечивает более высокую подвижность межфазных границ. При увеличении размера выделившихся при старении частиц они теряют когерентность с матрицей, тетрагональность резко уменьшается, а гистерезис превращения растет почти до исходного (до старения) значения.

Термоупругие кристаллы мартенсита содержат высокую плотность таких дефектов (возникших в результате неоднородного сдвига, обусловленного самим механизмом МП), как тонкие двойники и дефекты упаковки, которые полностью обратимы и исчезают при обратном переходе в исходную фазу. Дислокации в кристаллах термоупругого мартенсита, возникших при охлаждении, практически отсутствуют. Поскольку субструктура мартенсита, образующегося при охлаждении и под влиянием приложенных напряжений, имеет непосредственное отношение к ЭПФ и степени восстанавливаемой при нагреве деформации, то более подробно тонкая структура мартенситных кристаллов будет рассмотрена в соответствующем разделе.

Сплавы с изотермической кинетикой превращения могут быть переохлаждены до температур, расположенных существенно ниже температуры M_n , определенной при медленном охлаждении. При выдержке или при повышении температуры начинается МП, которое происходит в интервале $M_k–M_n$. Такой тип кинетики сначала был установлен только для сплавов на основе Fe. Однако позже изотермическое МП было обнаружено и в сплавах на основе меди (сплавы CuSn, легированные Ga) [19]. Изотермическое МП может протекать при постоянной температуре в течение времени от нескольких минут до десятков и сотен часов. Возникающие по изотермической кинетике кристаллы мартенсита чаще всего имеют такую же морфологию и тонкую структуру, как и мартенситные кристаллы, образовавшиеся по атермической кинетике. При нагреве в интервале температур $A_n–A_k$ происходит обратное МП и, как и в случае атермического МП в сплавах на основе Fe, образуется высо-

кая плотность дислокаций. Подробные сведения об изотермической кинетике, ее особенностях и механизме изотермического МП в различных материалах изложены в работах [19, 20].

Одной из важных характеристик МП, играющих, по-видимому, основную роль в ЭПФ и восстановлении формы, является **обратимость** МП, под которой следует понимать протекание прямого перехода при охлаждении или при приложении внешних напряжений и обратного превращения в исходную фазу при нагреве или при снятии напряжений. В результате обратного перехода может происходить полное восстановление начального (до превращения) состояния высокотемпературной фазы (в случае термоупругого МП) или мартенситная фаза переходит в исходную, существовавшую до превращения, однако состояние последней может измениться в результате наследования из мартенсита и/или образования при обратном переходе различного вида дефектов (высокой плотности дислокаций, их скоплений, двойников, вакансий и др.). Следует также отметить, что обратное превращение в большинстве практически важных сплавов (с точки зрения использования необычных механических свойств, обусловленных МП) происходит в такой области температур (до 200–300°C), где диффузионные процессы не происходят или существенным образом заторможены и не протекают всякого рода концентрационные изменения, приводящие к изменению параметров превращения.

ПЕРЕСТРОЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ МП. ВЗАИМНЫЕ ОРИЕНТИРОВКИ МЕЖДУ ФАЗАМИ. ОДНОРОДНЫЙ СДВИГ

При МП кристаллическая структура исходной (высокотемпературной) фазы ниже температуры начала перехода M_n перестраивается в кристаллическую структуру образующейся фазы, что происходит, как отмечал Г. В. Курдюмов, в результате закономерной перестройки решетки исходной фазы при изменении внешних условий. Как правило, мартенситное превращение сопровождается образованием кристаллических структур с более низкой симметрией, чем симметрия исходной фазы.

Рассмотрим сначала кристаллическую структуру исходных и образующихся (мартенситных) фаз, возникающих в различных материалах. В сплавах CuAl и CuAlNi (Mn, Zn, Fe, Co) исходная (высокотемпературная) β -фаза (ОЦК, $a = 0,298$ нм) в зависимости от состава и концентрации легирующего элемента упорядочивается по типу $B2$ (решетка типа CsCl, стехиометрический состав AB), DO_3 (решетка типа Fe_3Al , стехиометрический состав A_3B) или $L2_1$ (решетка типа Cu_2MnAl , стехиометрический состав A_2BC) [12, 21]. Решетка упорядоченной β_1 -фазы в сплавах CuAl содержит 16 атомов и

имеет удвоенный параметр ($a = 0,596$ нм) по сравнению с решеткой неупорядоченной β -фазы. Для сплавов с концентрацией близкой к Cu_3Al ее можно представить как четыре гранецентрированные кубические решетки, вставленные одна в другую. Одна из них занята атомами Al, а в остальных, сдвинутых относительно первой на $1/4$, $1/2$, $3/4$ большой диагонали, расположены атомы Cu. При МП в сплавах с исходной β -фазой образуются плотноупакованные структуры с гексагональной или орторомбической решеткой. В сплавах CuAlNi(Mn) при охлаждении после закалки возникают две мартенситные фазы: β' и γ' . Кристаллические структуры этих фаз различаются механизмом образования, количеством плотноупакованных слоев в решетке (периодом вдоль оси «с»), величиной макроскопического сдвига и видом неоднородного сдвига, который приводит к различию в субструктуре (тонкой структуре) мартенситных кристаллов. Базисной плоскостью $(001)_m$ в мартенситной решетке становится одна из плотноупакованных плоскостей типа $\{110\}$ исходной структуры (β_1 -фаза).

Мартенситные фазы типа β' в сплавах на основе меди без учета упорядочения в мартенситной структуре имеют упаковку $9R$. При такой упаковке вдоль направления $[001]_m$ расположено 9 слоев: $ABCBCACAB$, а с учетом упорядочения — 18 слоев ($18R$ -структура). Фазы типа γ' имеют двухслойную (вдоль направления $[001]_m$) упаковку $2H: AB$. В некоторых сплавах на основе Cu возможны также упаковки $12R$, $4H$ (соответственно, 12 и 4 плотноупакованных слоев вдоль направления $[001]_m$) и др. [21]. Кристаллическая структура (и тип упаковки) мартенсита в легированных Ni, Mn, Zn или другими элементами сплавах CuAl зависит от концентрации Al. При содержании Al более 26 ат.% (до 28 ат.%) при охлаждении возникает γ' -фаза, в области концентраций (22,5–26,5) ат.% Al образуется β' -фаза, а в узком интервале содержания Al (около 0,5 ат.%) одновременно возникают обе фазы β' и γ' . С учетом упорядоченного расположения атомов решетка γ' -фазы является орторомбической с параметрами $a = 0,441$ нм, $b = 0,531$ нм, $c = 0,422$ нм (для сплава Cu–14,5 вес.% Al–3,0 вес.% Ni) [22]. Решетку упорядоченной β' -фазы, например, в сплаве Cu–11,7 мас.% Al можно представить как орторомбическую из 18 слоев с параметрами $a = 0,449$ нм, $b = 0,510$ нм, $c = 3,82$ нм [22].

В сплавах TiNi мартенситное превращение происходит в узкой области концентраций (примерно 0,5 ат.% при комнатной температуре) вблизи эквиатомного (50 ат.%) состава. Высокотемпературная β -фаза имеет ОЦК-решетку с параметром $a = 0,302$ нм [23]. Ниже 80°C упорядоченная β -фаза сплавов TiNi превращается в мартенситную фазу с более низкой симметрией. Кристаллическую структуру мартенсита в этих сплавах определяли во многих работах. Как было установлено, мартенситная фаза имеет плотноупакованную струк-

туру, однако чередование и количество плотноупакованных слоев в одном периоде, определенное различными авторами, часто отличается. Не останавливаясь на отдельных результатах, отметим, что наиболее часто принимают, что мартенсит в сплавах TiNi имеет моноклинную структуру, обозначенную как β' , с параметрами решетки (в Ti-48,5 ат.% Ni и Ti-49,25 ат.% Ni): $a=0,29$ нм, $b=0,463$ нм, $c=0,41$ нм, $\gamma=96,7^\circ$ и упаковкой типа $2H$ с моноклинным искажением [24]. При электроно-дифракционных исследованиях сплавов Ti-(50–51) ат.% Ni вблизи M_n наблюдали предмартенситные явления, то есть эффекты, протекающие до начала прямого МП: образование сначала диффузных тяжей, интенсивность которых уменьшалась по мере приближения к температуре начала мартенситного превращения, а затем появление дополнительных рефлексов (сателлитов) [25]. Интенсивность сателлитов вблизи M_n сильно возрастала, а ниже этой температуры резко уменьшалась. Таким дифракционным эффектам не соответствовала какая-либо микроструктура. Однако на зависимостях электросопротивления от температуры перед уменьшением сопротивления, связанным с образованием мартенсита, наблюдается подъем, обусловленный теми же предмартенситными явлениями, которые приводят к описанным выше дифракционным эффектам. Такие эффекты объяснили предмартенситной нестабильностью, вызывающей колебания атомов вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, которые вблизи M_n приводят к возникновению плоских волн и в результате — к появлению дифракционных максимумов в положениях $1/3$ между основными мартенситными рефлексами. Это состояние назвали R -фазой [26].

Никель с железом образует непрерывный ряд твердых растворов. При охлаждении высокотемпературная ГЦК γ -фаза ($a=0,356$ нм) превращается по мартенситному механизму в ОЦК α -фазу ($a=0,289$ нм). При нагреве происходит полное обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение, гистерезис которого увеличивается с повышением концентрации Ni и может достигать $350\text{--}400^\circ\text{C}$ для Fe-32 мас.% Ni [27]. В сплавах Fe-Mn и Fe-Mn-Me ($Me=Cr, Ni, Co, Si, C$) происходят более сложные фазовые переходы мартенситного типа. Исходная γ -фаза в этих сплавах также имеет ГЦК-структуру с параметром решетки $a=0,3609$ нм. При охлаждении в зависимости от концентрации Mn образуется ОЦК α -фаза (параметр решетки $a=0,2875$ нм) или смесь ОЦК (α) и ГПУ (ϵ) фаз (параметры гексагональной решетки: $a=0,2534$ нм, $c=0,4121$ нм, $c/a=1,62$) [28, 29]. Существует несколько взглядов на то, как происходит МП в сплавах Fe-Mn(Me). В некоторых работах на основании экспериментальных результатов полагают, что МП в сплавах Fe-Mn происходит в последовательности $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$, авторы других работ утверждают, что ϵ - и α -фазы образуются одновременно [30, 31].

Для объяснения изменения кристаллических структур при МП

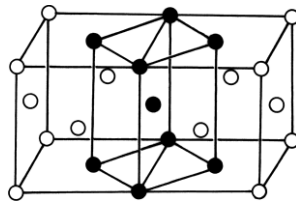


Рис. 1. Схема перестройки Бейна [32].

было предложено достаточно много схем перестройки для конкретных переходов в определенных сплавах и металлах. Одной из первых является схема Бейна, согласно которой решетку α -железа получают из решетки γ -железа посредством простого сдвига [32]. В предложенной схеме вместо исходной ГЦК-решетки выбирают ОЦТ-решетку (рис. 1) с осевым отношением $c/a = \sqrt{2}/1 = 1,41$. Для получения структуры с правильными параметрами решетки, отвечающими реальным, необходимо произвести определенное сжатие вдоль оси c и расширение вдоль оси a . При такой схеме перестройки габитусной плоскостью является плоскость типа $\{100\}_\gamma$, а параллельными направлениями в двух фазах являются $\langle 110 \rangle_\gamma$ и $\langle 100 \rangle_\alpha$. Однако при экспериментальных исследованиях ряда сплавов на основе железа были установлены иные ориентационные взаимосвязи и другие габитусные плоскости. Кроме того, по схеме Бейна из каждого кристалла исходной фазы могут возникать кристаллы мартенсита лишь трех различных ориентировок, в то время как экспериментально обнаружено 24 ориентировки [33]. На основании этих различий сделали заключение о том, что МП в Fe_γ не может происходить по данной схеме (Бейна) и были предложены другие, более отвечающие наблюдаемым экспериментальным результатам. Однако исторически модель Бейна является первой, в которой сделана попытка установить механизм перестройки из аустенита в мартенсит. Как оказалось впоследствии, такая деформация (деформация Бейна) практически всегда входит как первый элемент во все предлагаемые механизмы перестройки аустенит–мартенсит.

Второй, на которой необходимо остановиться, является схема, предложенная Курдюмовым и Заксом для МП в стали с 1,4 мас.% С [33]. Она учитывает экспериментально определенную взаимную ориентировку между γ - и α -фазами (известную как соотношение Курдюмова–Закса):

$$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha, \langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_\alpha.$$

По этой схеме переход из γ - в α -фазу осуществляется посредством двух сдвигов. Первый сдвиг происходит по одной из плоскостей типа $\{111\}_\gamma$ в направлении $[211]_\gamma$ (рис. 2). Атомы, находящиеся на пер-

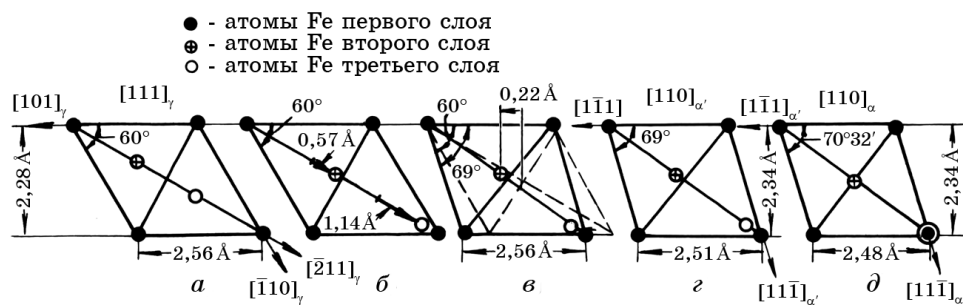


Рис. 2. Схема перестройки Курдюмова-Закса для $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в стали Fe-1,4 мас. % C [33].

вой от $(111)_\gamma$ -плоскости, сдвигаются на 0,057 нм (угол сдвига $\approx 15^\circ 15'$), а на второй — на 0,114 нм. Второй сдвиг согласно предложенной схеме происходит на плоскости $(21\bar{1})_\alpha$ в направлении $[1\bar{1}1]_\alpha$. В результате такого сдвига угол при вершине увеличивается от 60° до 69° (см. рис. 2). Чтобы получить решетку α -фазы с правильными параметрами необходимо немного изменить межплоскостные расстояния (рис. 2, в). Авторы схемы специально оговаривают, что при перестройке кристаллической структуры исходной фазы в мартенситную оба сдвига происходят **одновременно**. При протекании МП по этой схеме можно получить взаимную ориентировку между фазами, соответствующую экспериментальной, и 24 варианта взаимосвязи. Однако габитус мартенситного кристалла $\{111\}_\gamma$ (параллельно этой плоскости происходит главный сдвиг) не соответствует экспериментально определенному габитусу $\{225\}_\gamma$ [34]. По такому механизму может происходить МП в низкоуглеродистых сталях (содержание углерода меньше 0,45 мас. %), в которых габитус мартенситных кристаллов соответствует $\{111\}_\gamma$. В этом случае угол при первом сдвиге равен $19^\circ 28'$, а при втором — угол при вершине увеличивается до $70^\circ 32'$.

На монокристаллах сплава Fe-30% Ni была установлена несколько иная взаимная ориентировка между исходной и мартенситной фазами [35]:

$$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha, \langle 211 \rangle_\gamma \parallel \langle 110 \rangle_\alpha,$$

названная соотношением Нишиямы. Таких ориентировок может быть только 12. В предложенном механизме перестройки исходной фазы в мартенситную сдвиг на угол $19^\circ 28'$ происходит на плоскости $\{111\}_\gamma$ в направлении $\{111\}_\gamma$, что соответствует первому этапу схемы Курдюмова-Закса. Затем, чтобы линейные размеры полученной решетки соответствовали наблюдаемым экспериментально, их необходимо увеличить на 13,3% в направлении $[01\bar{1}]$, уменьшить на

7,5% вдоль $[211]_{\gamma}$ и на 1,9% вдоль направления, перпендикулярно-го указанным двум. Эти изменения соответствуют увеличению угла между двумя направлениями $[11\bar{1}]_{\gamma}$ и $[11\bar{1}]_{\gamma}$ с 60° до $70^{\circ}32'$. Габитусной плоскостью при такой схеме перестройки также является плоскость $\{111\}_{\gamma}$, в то время как экспериментально наблюдается ориентировка габитуса $\{225\}_{\gamma}$.

Схема перестройки для $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода в Zr (переход ОЦК \rightarrow ГПУ-структура), соответствующая экспериментально наблюдаемой ориентационной взаимосвязи

$$\{110\}_{\beta} \parallel \{0001\}_{\alpha}, [111]_{\beta} \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha},$$

была предложена в [36]. Такое соотношение между β - и α -фазами Zr можно получить простым сдвигом вдоль плоскости $(112)_{\beta}$ в направлении $[111]_{\beta}$, лежащим в этой плоскости, на величину $s=0,22$, что соответствует углу сдвига $12^{\circ}25'$ (рис. 3). Угол в $70^{\circ}32'$ между двумя направлениями $\langle 111 \rangle_{\beta}$ в плоскостях $\{110\}_{\beta}$, перпендикулярных плоскости сдвига, изменяется до 60° между двумя направлениями типа $[11\bar{2}0]_{\alpha}$, расположенными в базисной плоскости $\{0001\}_{\alpha}$. Одно из этих направлений совпадает с направлением сдвига $[111]_{\beta}$. Для завершения перестройки необходимо изменить размеры полученной решетки до размеров экспериментально наблюдаемой, что можно осуществить путем соответствующих сжатия и расширения полученной при указанных сдвигах решетки. Согласно предложенному механизму (названному по имени автора, предложившего данную

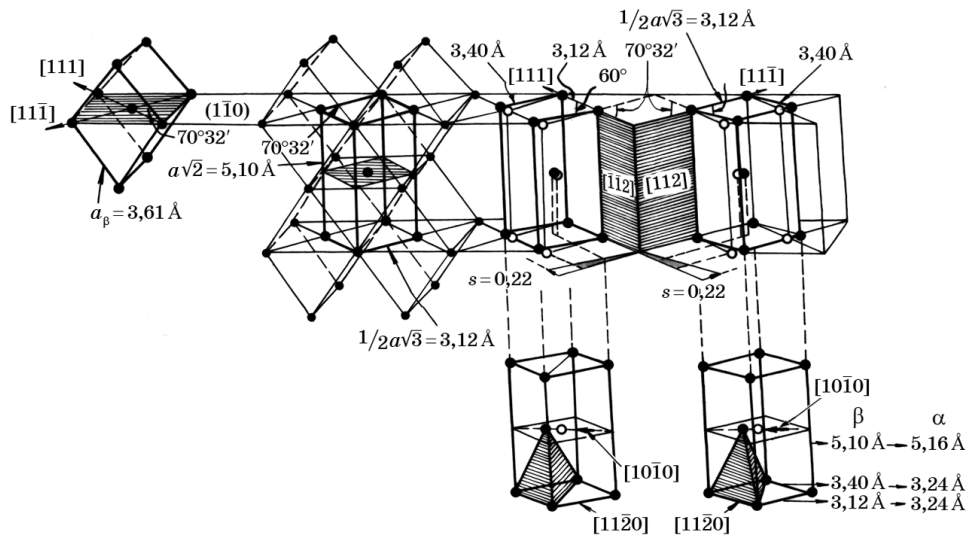


Рис. 3. Схема перестройки при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ (ОЦК \rightarrow ГПУ) в Zr [36].

схему перестройки, механизмом Бюргерса) габитусом должна быть плоскость типа $\{112\}_\beta$, в то время как экспериментально наблюдаемая ориентировка межфазных границ $\{569\}_\beta$ и $\{145\}_\beta$ [37].

Похожая схема перестройки для МП из упорядоченной ОЦК β_1 -фазы в упорядоченную гексагональную γ' -фазу в сплаве CuAl предложена в [38]. В ОЦК решетке исходной фазы выбирают новую центрированную ячейку таким образом, чтобы осями координат были направления: $[11\bar{1}]$, $[111]$ и $[101]$, а длина ребер: $a\sqrt{3}/2$, $a\sqrt{3}/2$, $a\sqrt{2}$. Для получения гексагональной ячейки γ' -фазы с правильными размерами угол в плоскости основания $109^\circ 30'$ необходимо увеличить до 120° , то есть выполнить сдвиг плоскостей типа $\{112\}$, содержащих направления типа $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, в направлении типа $\langle 111 \rangle$, а атомы из центров параллелепипедов сдвинуть в соответствующие центры треугольников (рис. 4). При такой схеме перестройки базисная плоскость гексагональной решетки (0001) параллельна плоскости (110) исходной структуры, а параллельными направлениями будут $[11\bar{20}]_{\text{гекс.}}$ и $[101]_{\text{ОЦК}}$. Такое соотношение (12 вариантов) согласуется с экспериментально определенным.

Учет одних лишь ориентационных соотношений между исходной и мартенситной фазами не позволяет правильно описывать перестройку кристаллических структур при МП. Любой предлагаемый механизм должен соответствовать наблюдаемой ориентационной взаимосвязи, экспериментальной габитусной плоскости и изменению формы при превращении, то есть величине и направлению макроскопического сдвига, обуславливающего этот рельеф (на поверхности). Такой механизм, согласующийся со всеми экспериментальными результатами, предложили для МП, протекающего в сплаве Fe–22 мас.% Ni–0,8 мас.% С [39]. Была определена с высокой точностью взаимная ориентировка между исходной γ - и обра-

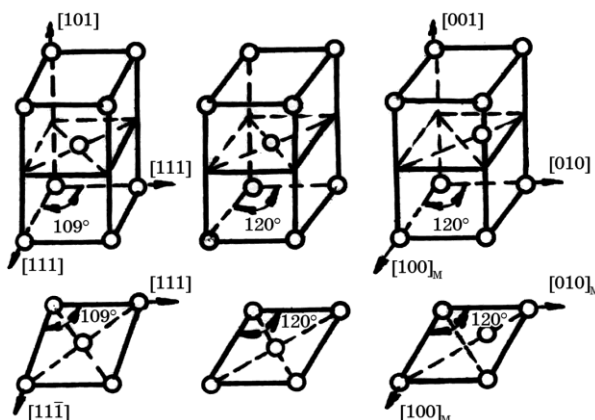


Рис. 4. Схема ОЦК \rightarrow ГПУ-перестройки в сплаве Cu–Al [38].

зующейся при превращении α -фазами, названная соотношением Гренингера–Трояно:

$$(111)_\gamma \ 1^\circ \text{ от } (101)_\alpha, \quad \langle 112 \rangle_\gamma \ 2^\circ \text{ от } [10\bar{1}]_\alpha, \quad \langle 110 \rangle_\gamma \ 2,5^\circ \text{ от } [11\bar{1}]_\alpha,$$

и изучен рельеф, возникающий на полированной поверхности при МП. Если предположить, что сдвиг происходит на иррациональной плоскости $\{259\}_\gamma$, то средний угол сдвига равен $10,75^\circ$ и при таком сдвиге из ГЦК-решетки аустенита получается триклинная, а не тетрагональная решетка, как наблюдается экспериментально. Поэтому был сделан вывод о том, что для получения мартенситной структуры с правильной решеткой необходим второй сдвиг на плоскости мартенситной структуры $(112)_\alpha$ в направлении $[11\bar{1}]_\alpha$. Таким образом, переход из одной структуры в другую можно представить в виде двух этапов. На первом этапе на иррациональной габитусной плоскости происходит однородный (макроскопический) сдвиг, приводящий к появлению рельефа на полированной поверхности. В результате такого сдвига образуется триклинная структура с межплоскостными расстояниями и расположением атомов таким же, как и для мартенситной плоскости $(112)_\alpha$. На втором этапе происходит сдвиг, однородный лишь в небольших объемах, но макроскопически неоднородный и поэтому не приводящий к изменению формы превращающегося объема. Второй сдвиг преобразует промежуточную триклинную решетку в мартенситную ОЦТ-решетку с параметрами, практически соответствующими экспериментальным. В работе подчеркивают, что выбор плоскостей и направлений для таких двух сдвигов должен определяться минимальным углом сдвига и минимальным изменением (подгонкой) параметров. Все же для получения мартенситной решетки правильных размеров кроме двух сдвигов необходимо дополнительное расширение на $4,2\%$ в направлении $[100]_\alpha$. Поэтому предлагаемый механизм должен учитывать и объемные изменения, происходящие при превращении. Взаимосвязь, установленная в этой работе, является промежуточной между ориентировками Курдюмова–Закса и Нишиямы. Результаты работы [39] были так подробно изложены в связи с тем, что предположение о двух сдвигах при МП оказалась очень плодотворным для разработки в дальнейшем механизмов перестройки в других сплавах. Напомним, однако, что идея о необходимости двух сдвигов при перестройке исходной структуры в мартенситную впервые была выдвинута Г. В. Курдюмовым [38], причем он особо подчеркивал, что эти сдвиги происходят не последовательно один за другим, а **одновременно**, и это очень важно для понимания механизма МП.

В результате однородного и однонаправленного смещения атомов при перестройке кристаллической структуры исходной фазы в мар-

тенситную на полированной поверхности образца появляется рельеф, что свидетельствует об изменении макроразмеров образца. Величина рельефа определяется механизмом перестройки для каждого конкретного сплава и в значительной степени зависит от типа кристаллических структур исходной и образующейся фаз. Возникновение рельефа в результате образования кристалла мартенсита является одной из главных характеристик, определяющих перестройку как мартенситную.

Таким образом, мартенситное превращение можно представить как некий деформационный процесс, поскольку при этом переходе изменяются макроскопические размеры (и субструктура материала), и рассматривать еще один особый вид деформации — **деформацию по мартенситному механизму**. Рассматривать такой тип деформации имеет тем более смысл, что мартенситная фаза (кристаллы) всегда содержат определенного типа дефекты: дислокации, их скопления, линии скольжения, ячеистую структуру, тонкие двойники, дефекты упаковки, вакансии, их различные ансамбли и комбинации. Возникновение того или иного вида дефектной структуры, появление которой обусловлено самим механизмом МП, определяется видом МП (термоупругое или с большим гистерезисом), характером перестройки и, соответственно, типом сплавов, в которых протекают МП. Более подробно о видах тонкой структуры (субструктуры) мартенсита и его морфологических особенностях будет сказано ниже.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАРТЕНСИТА. АККОМОДАЦИЯ И РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ МП НАПРЯЖЕНИЙ

Морфология кристаллов мартенсита

Результаты микроструктурных исследований морфологических особенностей мартенсита в различных металлах и сплавах свидетельствуют об их большом разнообразии. Среди основных морфологических форм можно выделить следующие: **клиновидные, игольчатые, копьевидные кристаллы, тонкие и широкие пластины**, различное сочетание этих форм, обеспечивающее определенную аккомодацию и релаксацию возникающих при превращении напряжений. На морфологические особенности возникающих мартенситных кристаллов (все возможные морфологические формы мартенсита назовем кристаллами) большое влияние оказывает состав сплава, вид МП, скорость охлаждения, размер зерна исходной фазы (например, в монокристаллах исходной фазы возможно МП с одной межфазной границей и образование монокристалла мартенсита), величина возникающих при превращении или приложенных напряжений (если превращение происходит под влиянием напряжений).

Морфологические особенности (формы) возникающих при охлаждении или под влиянием внешних напряжений кристаллов мартенсита достаточно разнообразны и зависят от типа МП в конкретных сплавах. Особый интерес в связи с величиной достигаемой обратимой деформации, полным возвратом формы и другими необычными свойствами, обусловленными МП, представляют сплавы на основе меди: Cu-Al-Me (где $\text{Me} = \text{Ni, Mn, Zn, Fe, Co}$) и сплавы Ti-Ni , Ti-Ni-Me (Fe, Cr, Al, Cu). Для сравнения рассмотрим также некоторые сплавы на основе Fe , в которых возможно как частичное восстановление исходной формы при нагреве выше A_c , так и почти полное. Наиболее интересными по ряду характеристик и особенностей протекающего в них МП являются сплавы Fe-Ni и Fe-Mn .

Мартенситное превращение сопровождается появлением рельефа на предварительно полированной поверхности охлаждаемых образцов. Эта особенность мартенситных превращений послужила первоначально критерием для установления мартенситного характера превращения во многих металлах и сплавах. Изменение формы превращающихся областей обусловлено самим характером перестройки кристаллической структуры, при котором атомы не обмениваются местами друг с другом (как происходит при диффузии и некоторых диффузионных фазовых переходах, например, старении, распаде и др.), а лишь смещаются на расстояния, не превышающие межатомные [11, 12]. При такой перестройке на границе раздела старой и новой фазы сохраняется сопряженность (чаще всего частичная). Сама граница в процессе превращения постепенно (в случае термоупругого МП) смещается в сторону исходной фазы. В результате происходит макроскопический сдвиг в превращенной области, направление и величина которого будут зависеть от типа кристаллической структуры превращающейся и образующейся фаз, их взаимных кристаллографических ориентировок и ориентировки межфазной границы (вдоль которой происходит макроскопический сдвиг). При образовании мартенситного кристалла исходная фаза будет препятствовать свободному перемещению превращающейся области и по мере увеличения размеров кристалла вокруг него накапливается упругая энергия, что может привести (и приводит) к прекращению роста данного кристалла. Для дальнейшего увеличения кристалла необходимо дополнительное охлаждение или повышение приложенных напряжений. Возникновение упругой энергии не только прекращает, вызывает, ускоряет или замедляет образование мартенситных кристаллов, но влияет также и на их форму. Первые кристаллы, появившиеся в данном зерне исходной фазы, определяют дальнейший ход превращения не только в данном, но и в соседних зернах. На свободных поверхностях образца обычно возникают кристаллы более правильной формы и больших размеров, чем внутри, в объеме. В средней части мартенситного кристалла обычно наблюдается хребет,

образовавшийся в результате различного макроскопического смещения в двух составляющих его частях (половинах). Если в образце по ширине имеется всего одно зерно, то возникающий кристалл прорезает образец по всему сечению и его форма перестает быть клиновидной. Иногда на полированной поверхности мартенситные кристаллы выглядят как полосы (пластины) определенной ширины, разделенные исходной фазой. Превращение в изолированном зерне (монокристалле) исходной фазы может происходить путем перемещения единичной межфазной границы от одного края зерна к его другому краю и в результате возникает монокристалл мартенсита.

Схемы наблюдавшихся в сплавах на основе меди мартенситных кристаллов представлены на рис. 5 [40]. Каждый кристалл имеет две плоскости роста, на которых сохраняется сопряженность с исходной фазой. Обычно в процессе роста форма кристаллов сохраняется, но лишь до тех пор, пока он не встретит какое-либо препятствие: границу зерна, другой кристалл мартенсита или какой-либо макроскопический дефект.

Как показали микроструктурные исследования, в сплавах на основе Cu–Al (легированных Ni, Mn, Fe, Co или др.) морфология мартенсита зависит от концентрации Al, определяющей также тип кристаллической структуры мартенситной фазы. β' -фаза образуется в виде тонких пластин (вытянутых иголок), а γ' -фаза — чаще всего, в виде клиновидных с ровными границами кристаллов, разделенных на две части некоторой границей (хребтом) посередине [40]. Две половины кристалла находятся в двойниковом положении друг относительно друга с плоскостью двойникования $\{110\}_{\beta_1}$. Клиновидный кристалл можно рассматривать как некоторое самоаккомодационное образование, обе части которого образуются одновременно при охлаждении и исчезают при нагреве также одновременно. Такая форма кристалла из двух частей (половин) обеспечивает

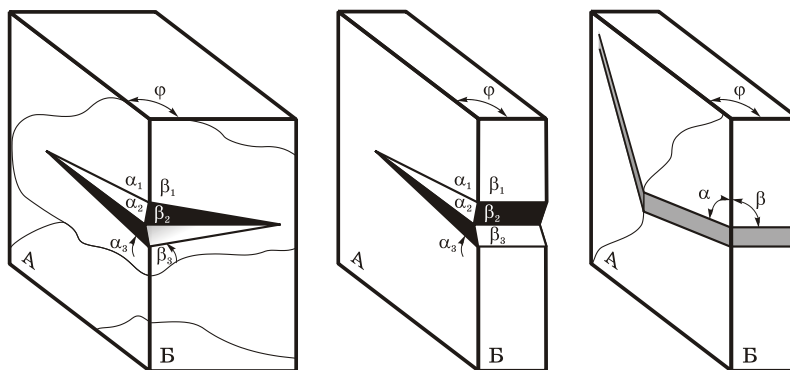


Рис. 5. Схемы основных форм мартенситных кристаллов в сплавах Cu–Al–Ni [40].

снижение общего уровня возникающей при термоупругом МП упругой энергии и практически полное отсутствие релаксации напряжений. Как уже сообщалось, превращение в монокристалле или одном зерне может происходить путем перемещения одной межфазной границы и это наблюдается экспериментально.

МП в двойных и тройных сплавах на основе меди (Cu–Al–Me, Cu–Zn–Me, где Me = Ni, Co, Fe, Mn и др.) часто происходит путем образования самоаккомодационных групп мартенситных пластин (до 6 в одном зерне исходной фазы), состоящих из четырех вариантов, так что в сумме получается 24 варианта мартенситных пластин [41]. Границы между отдельными пластинами в группе могут иметь обычную, «габитусную», ориентировку, то есть такую же ориентировку, как между мартенситной пластиной и исходной фазой, и две двойниковых (между соседними пластинами). При сопряжении по габитусной плоскости происходит деформация (сдвиг), которая в двух соседних пластинах направлена не точно в противоположных направлениях, что приводит к некоторой результирующей деформации. Ее можно скомпенсировать за счет появления по соседству другой пары пластин. В результате такого процесса образуется самоаккомодационная система (группа) мартенситных пластин с минимальным общим уровнем напряжений, что является более предпочтительным процессом, чем рост отдельных мартенситных кристаллов. Такой механизм образования мартенситных кристаллов обеспечивает также некоторую квазиавтокаталитичность МП. Границы между отдельными пластинами в группе обладают низкой энергией и это, вместе с уменьшением общей деформации при возникновении такой самоаккомодационной группы, может частично обеспечивать термоупругое поведение [41]. Самоаккомодация, как уже сообщалось выше, происходит и в случае образования «обычного» клиновидного кристалла мартенсита (γ' -фаза) в сплавах Cu–Al–Ni, состоящего из двух двойниковосвязанных частей (половин) [40].

Метод электронной микроскопии позволяет исследовать самые ранние стадии образования мартенситных кристаллов, когда по соседству еще не возникли другие кристаллы, поля напряжений которых могут изменить и исказить процессы роста данного кристалла. Этим методом были обнаружены некоторые особенности формирования кристаллов мартенсита на ранних стадиях [42]. Оказалось, что наряду с появлением игольчатых кристаллов γ' -фазы в сплаве Cu–Al–Ni (с мартенситной точкой вблизи комнатной температуры), ровные межфазные границы которых обычно перемещаются в одну или другую сторону при изменении температуры или уровня приложенных напряжений, можно наблюдать и некоторый процесс формирования кристалла мартенсита: сначала возникают отдельные тонкие ($\sim 0,2$ мкм) пластинки мартенсита, разделенные участками исходной фазы, которые превращаются в мартенсит при по-

следующем охлаждении. Образующиеся на этом этапе мартенситные пластинки ориентированы в двойниковое положение относительно появившихся ранее. Процесс «заполнения» промежутков исходной фазы продолжается до тех пор, пока все участки между уже возникшими мартенситными пластинками не превратятся в мартенситную фазу. В результате этого процесса образуется мартенситный кристалл с зубчатой или ступенчатой межфазной границей. Такое формирование кристаллов мартенсита наблюдали и при МП в сплавах Cu–Sn [43]. По сути, формирование (а не рост) мартенситного кристалла обеспечивает минимальный уровень возникающих при превращении напряжений, то есть уже на начальных стадиях происходит в определенном роде самоаккомодация на уровне одного мартенситного кристалла.

Мартенсит в сплавах Ti–Ni часто образуется в виде чередующихся пластин двух ориентировок с общей границей по $(\bar{1}1\bar{1})_m$ [44, 45]. Однако возможны и другие морфологические формы мартенсита в этих сплавах. Так, в Ti–50,1 ат.% Ni обнаружили три типа мартенсита, названные авторами **пластинчатый, массивный и извилистый** [46].

На электронно-микроскопических изображениях мартенсит проявляется в виде зигзагообразных образований, что является типичным для самоаккомодационных формирований [47]. Очень редко удавалось наблюдать изолированную мартенситную пластину. Это свидетельствует о том, что рост самоаккомодационных групп мартенситных пластин в этих сплавах более предпочтителен, чем возникновение отдельной мартенситной пластины. Он приводит к меньшей общей пластической деформации в случае образования группы пластин. Все границы внутри группы и между группами имеют ориентировку $\{111\}_m$ и сохраняют высокую подвижность при изменении температуры или изменении напряженного состояния. Как и в сплавах на основе меди, мартенситные кристаллы в сплавах Ti–Ni могут образовывать самоаккомодационные группы (треугольные образования — пирамиды), с минимальной макроскопической деформацией [48]. В этой работе рассмотрен механизм образования самоаккомодационных групп, в котором выдвигают требование выполнения трех необходимых условий (критериев) для их возникновения: 1) **геометрический** критерий (появление более чем двух вариантов мартенситных пластин); 2) **макроскопический** критерий (минимум деформации формы); 3) **микроскопический** (кристаллографический) критерий, определяющий необходимые плоскости стыковки между вариантами пластин. Эти критерии приводят к появлению 16 групп ориентировок треугольных образований вокруг каждого полюса $\{100\}_\beta$ и возникновению 48 комбинаций таких образований, что было подтверждено экспериментальными наблюдениями.

Концентрация никеля в сплавах Fe–Ni оказывает существенное влияние как на морфологические особенности образующихся при

охлаждении кристаллов мартенсита, так и на их тонкую структуру [27, 49–51]. Проведенными многочисленными исследованиями микроструктуры мартенсита в сплавах на основе Fe установлено чрезвычайное многообразие возникающих при охлаждении форм мартенситных кристаллов и их образований. Обнаружены следующие морфологические виды возникающих при охлаждении мартенситных образований в сплавах Fe–Ni, Fe–Ni–C, Fe–Mn, Fe–Ni–Mn, углеродистых и нержавеющей сталях: рейки, тонкие и широкие пластины, планки, иглы, клино-, чечевице- и лентообразные. Такое разнообразие форм связали с изменением химического состава исследованных сплавов [50]. В процессе превращения возникают различные комбинации мартенситных кристаллов: группы параллельных пластин или игл, фермы, зигзагообразные образования (молнии). В сплавах Fe–Ni, содержащих 10–29 ат.% Ni, образуется мартенсит в виде нерегулярных областей с зубчатыми границами и рельефом на полированной поверхности [49]. Такую структуру назвали «массивным» мартенситом. При концентрации более 29 ат.% Ni мартенсит образуется в виде иголок, границы которых становятся все более ровными по мере увеличения концентрации никеля в сплаве [50]. Необходимо отметить, что часто нельзя провести строгой границы между некоторыми морфологическими формами и их название определяется фантазией и вкусом соответствующего автора.

Многочисленными микроструктурными исследованиями установили, что та или иная форма мартенситных кристаллов и их формирований в сплавах на основе железа определяется химическим составом (концентрацией углерода, никеля и легирующих добавок), температурой и скоростью превращения (охлаждения), энергией дефектов упаковки. Морфологические формы мартенсита в сплавах на основе железа, хотя и имеют кристаллическую структуру α -фазы (ОЦК или ОЦТ), различаются также структурой межфазных границ (ровные, рваные, с дислокациями), взаимным расположением, кристаллографическими характеристиками (взаимной ориентировкой с исходной фазой, ориентировкой межфазных границ, величиной макроскопического сдвига) и видом тонкой структуры.

Некоторые особенности в морфологии мартенсита наблюдаются в нержавеющей и марганцевых сталях, что связано с механизмом МП в этих соединениях и низкой энергией дефектов упаковки. В этих материалах в зависимости от содержания хрома или марганца возможны такие виды мартенситных переходов при охлаждении: $\gamma \rightarrow \alpha$ (ГЦК \rightarrow ОЦК), $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$, (ГЦК \rightarrow ГПУ \rightarrow ОЦК), $\gamma \rightarrow \varepsilon$ и $\gamma \rightarrow \alpha$. Мартенситная α -фаза возникает в виде иголок, пластин или реек (по данным различных авторов [51–54]), а ε -фаза — в виде полос различной толщины [53]. α -фаза образуется как внутри ε -пластин, так и на их пересечении или между ними. Тот или иной способ возникновения α -фазы определяется температурой, скоростью охлаж-

дения и механизмом превращения, во многом зависящим от величины энергии дефектов упаковки в данном материале. Морфология мартенсита в таких сплавах также характеризуется большим разнообразием. Например, в сплаве Fe–20 Ni–5 Mn (мас.%) при охлаждении возникает мартенсит в виде планок [55]. С одной стороны планка имеет ровную межфазную границу, с другой — нерегулярный вид. Отдельные планки образуют пакеты, которые в одной группе имеют одну и ту же ориентировку, хотя между планками в этой группе может наблюдаться разориентировка до 2°. Самоаккомодация при образовании пакета (группы) мартенситных планок не происходит, что приводит к достаточно высокому уровню напряжений, как в мартенсите, так и в окружающей ее (еще не превратившейся) исходной фазе, последующей релаксации этих напряжений и изменению субструктуры как мартенситных кристаллов, так и высокотемпературной фазы.

Тонкая структура мартенсита

Исследования, проведенные различными методами, показали, что в мартенсите всегда наблюдаются определенного типа дефекты. Их природа была установлена только при использовании такого высокоинформативного метода, как электронная микроскопия, позволяющего определять конкретный тип дефектов. Бездефектные кристаллы мартенсита не образуются; всегда, с самих ранних стадий превращения, в мартенситной фазе наблюдается дефектная структура (субструктура). Вид возникающей тонкой структуры (субструктуры) определяется механизмом перестройки, характером превращения (термоупругое, взрывное, изотермическое), интервалом температур, при которых происходит превращение, механическими свойствами исходной и мартенситной фаз, определяющими возможность и скорость релаксации напряжений, которая в какой-то мере (частично) влияет на конечную субструктуру мартенсита. Изменение тонкой структуры данного кристалла мартенсита может происходить лишь при дальнейшем превращении еще не превратившихся близлежащих участков исходной фазы или при внешних воздействиях.

При исследовании микроструктуры мартенситных кристаллов в сплавах Cu–Al–Ni методами световой микроскопии была обнаружена полосчатость на их поверхности, обуславливающая размытие Лауэ-рефлексов или разделение рефлексов на отдельные пятна [56]. Как показали электронно-микроскопические исследования, в кристаллах мартенсита могут образовываться следующие виды дефектов: тонкие двойники, дефекты упаковки или антифазные границы (поскольку из упорядоченной исходной фазы возникает упорядоченная мартенситная фаза). Тонкая структура мартенситных кристал-

лов зависит от типа кристаллической структуры образующейся фазы, определяющей механизм перестройки. В сплавах Cu–Al–Ni мартенситная γ' -фаза содержит тонкие двойники (толщиной 0,01–0,04 нм) по плоскостям $\{121\}_{\gamma'}$, в которых в ряде случаев расположены хаотические ДУ по плоскостям $\{001\}_{\gamma'}$ [57]. Даже при превращении с одной межфазной границей (в монокристалле исходной фазы), когда нет препятствий для деформации по мартенситному механизму, в мартенсите образуются тонкие двойники по $\{121\}_{\gamma'}$, обеспечивающие инвариантность межфазной границы [58]. В β' -фазе возникают только ДУ по $\{001\}_{\gamma'}$ с очень высокой плотностью. Дислокации в мартенсите этих сплавов не были обнаружены, что обусловлено механизмом превращения и высокими механическими свойствами обеих (исходной и образующейся) фаз. Кроме тонких двойников в мартенсите сплавов Cu–Al–Ni при МП могут возникать и широкие, макроскопические, так называемые деформационные двойники по плоскостям $\{101\}_{\gamma'}$, образующиеся, по-видимому, в результате релаксации напряжений [42, 57]. При нагреве мартенситные фазы переходят в исходную β_1 -фазу с той же ориентировкой, не содержащую дефектов. Необходимо отметить, что в процессе прямого МП ни вблизи мартенситных кристаллов в исходной фазе, ни на удалении от них, как правило, никаких дефектов (например, дислокаций, двойников, ДУ) не образуется.

В других сплавах на медной основе (Cu–Zn, Cu–Zn–Me, Cu–Sn) при охлаждении в зависимости от концентрации также могут возникать две мартенситные фазы с тонкой структурой кристаллов мартенсита в виде ДУ или тонких двойников. Эти дефекты имеют такие кристаллографические характеристики, что при нагреве они исчезают, и полностью восстанавливается исходное состояние и ориентировка высокотемпературной фазы. Об этом будет сказано в разделе о необычных механических свойствах, обусловленных МП.

Мартенсит, образующийся при охлаждении в других β -фазных сплавах с ОЦК-структурой, упорядоченных по типу $B2$, также содержит ДУ и тонкие двойники. Например, в сплавах Ti–Ni возникает мартенситная фаза $2H$ с тонкими двойниками по $(111)_m$, $(011)_m$ и $(010)_m$, границы которых очень подвижны; в мартенсите типа $12R$ и $4H$ образуются дефекты упаковки на расстояниях 3–6 нм друг от друга [45, 59]. При обратном превращении в исходной фазе может появляться высокая плотность дислокаций, расположенных в определенных плоскостях скольжения [25]. Таким образом, состояние исходной фазы в этих сплавах не восстанавливается после цикла прямого — обратного МП или восстанавливается лишь частично.

В сплавах Fe–Ni в зависимости от концентрации Ni при охлаждении возникает два морфологических типа мартенситных кристаллов, которые различаются тонкой структурой. В речном мартенсите наблюдается высокая плотность дислокаций. При увеличе-

нии концентрации Ni субструктура изменяется от одиночных дислокаций или их групп (в сплавах, содержащих до 20 мас.% Ni) к ячеистой структуре (в Fe–25 мас.% Ni) [60]. В мартенсите, образовавшемся в виде планок (концентрация Ni более 30 мас.%), при увеличении содержания Ni происходит изменение тонкой структуры от дислокаций и тонких двойников (в средней части кристаллов) к преимущественно двойниковой [61, 50]. Однако даже в сплаве Fe–35 мас.% Ni мартенсит не полностью двойникован. Двойники в мартенсите образуются по системе $\{112\}\langle 111\rangle_{\alpha}$. Наблюдающиеся на периферии кристалла мартенсита дислокации являются винтовыми и также принадлежат к системе $\{112\}\langle 111\rangle_{\alpha}$. Кроме тонких двойников («двойники превращения») в мартенсите наблюдаются и широкие, так называемые «деформационные двойники» по той же системе двойникования $\{112\}\langle 111\rangle_{\alpha}$ [62]. Деформационные двойники в мартенсите образуются вследствие релаксации напряжений, возникающих при мартенситном превращении. В мартенсите сплава Fe–31,5 мас.% Ni обнаружено два типа дислокаций с различными векторами Бюргерса [63]. Вектор Бюргерса дислокаций первого типа совпадает с направлением двойникования в средней области кристалла и эти дислокации, по-видимому, генерируются двойниками превращения. Второй тип дислокаций возникает только на периферийной части кристалла, возможно в результате релаксации напряжений на межфазной границе. В остаточном аустените при мартенситном превращении плотность дислокаций повышается до 10^9 – 10^{10} см⁻², а после обратного превращения она достигает 10^{11} см⁻² и возникают сложные дислокационные сплетения и клубки [64]. В результате обратного превращения состояние и ориентировка исходной γ -фазы в сплавах Fe–Ni не восстанавливается.

В мартенсите сплавов Fe–Mn и Fe–Mn–Si(Me) образуются ДУ (в ϵ -фазе) или дислокации и двойники (в α -фазе) [29].

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНИХ НАПРЯЖЕНИЙ. ДЕФОРМАЦИЯ ПО МАРТЕНСИТНОМУ МЕХАНИЗМУ

Высокотемпературная фаза ниже температуры равновесия T_0 является нестабильной. Поэтому приложение напряжений вблизи этой температуры вызывает мартенситное превращение. Так как МП сопровождается изменением размеров и обязательным появлением рельефа на поверхности, то такие изменения можно определить как **деформацию по мартенситному механизму**. Деформация по мартенситному механизму является обратимой, поскольку при нагреве за счет протекания обратного перехода восстанавливается исходное состояние и размеры. При обычной пластической деформации происходит изменение размеров и субструктуры в деформируемом об-

разце в результате образования леса дислокаций и их скоплений, ячеистой дислокационной структуры, линий скольжения и двойников. Такая деформация является необратимой, поскольку при снятии напряжений размеры и возникшая при нагружении субструктура не изменяются.

Можно выделить три температурных интервала ниже температуры равновесия двух фаз T_0 , в которых деформация по мартенситному механизму протекает по разному:

1. Интервал между T_0 и температурой начала прямого превращения M_n . В этой температурной области возможно протекание МП и образование предпочтительных вариантов мартенситной фазы.
2. В интервале температур $M_n - M_k$ продолжается МП и при определенном уровне напряжений возможна пластическая деформация мартенсита, передвойникование в мартенситной фазе, переориентация ранее возникшего мартенсита и переход одной мартенситной фазы в другую.
3. Ниже M_k превращение завершено и в зависимости от уровня прикладываемых напряжений могут возникать двойниковые ориентировки в мартенсите, происходить переход между мартенситными фазами (например, в сплавах на основе меди) и деформация мартенситной фазы.

Обычно при небольших (1–5%) деформациях возникают те же мартенситные фазы, что и при охлаждении. Однако при увеличении напряжений или степени деформации кристаллическая структура, морфология кристаллов мартенсита и их тонкая структура могут значительно отличаться от таковых в мартенсите, образовавшемся при понижении температуры. Возникающие изменения зависят от величины прикладываемых напряжений и от температуры нагружения. В ряде случаев уже при средних деформациях (до 10–20%) могут образовываться новые мартенситные фазы и происходить переход одной мартенситной фазы в другую. При больших деформациях возможна пластическая деформация мартенсита, и в большинстве случаев невозможно отличить структуру мартенсита деформации (по другой терминологии — «мартенсита напряжений») и деформированного мартенсита.

Обычно в поле напряжений возникают не все варианты мартенситной фазы, а только энергетически выгодные, для которых фактор Шмидта наиболее благоприятен, то есть при превращении под влиянием приложенных напряжений уменьшается число возможных ориентировок мартенситных кристаллов, определяемых ориентационным соотношением между исходной и образующейся фазами. Переориентация уже возникших кристаллов мартенсита протекает в результате того, что их ориентировка не всегда соответствует оптимальным ориентировкам кристаллов, которые возникли бы под влиянием приложенных напряжений, то есть наиболее

энергетически выгодным.

Возможность протекания МП при деформации впервые была установлена еще в 1938 г.: в сплавах Cu-(13–13,2) мас. % Al, в которых при охлаждении образуется β_1' -фаза, уже при небольших нагрузках из β_1 -фазы возникает как β_1' -, так и γ' -фаза [65]. Переход одной мартенситной фазы в другую под влиянием приложенных напряжений в сплавах Cu–Al обнаружен Г. В. Курдюмовым в 1936 г. [11].

Исследования процессов МП в сплавах Cu–Al–Ni в поле внешних напряжений показали, что при их увеличении происходит перемещение межфазных границ и рост мартенситных кристаллов [66, 67]. При постоянной нагрузке рост кристаллов прекращается, а при понижении величины напряжений МФГ двигаются в обратном направлении, в сторону мартенситной фазы, и кристаллы мартенсита уменьшаются. Изменение направления приложения нагрузки вызывает образование мартенситных кристаллов другой ориентировки и исчезновение появившихся первыми [66].

Возникающие при МП напряжения могут играть значительную роль, как в процессах превращения, так и в формировании (изменении) субструктуры кристаллов мартенсита. Например, за счет появляющихся при превращении напряжений удалось наблюдать изменение ориентировки ранее возникших мартенситных кристаллов (переориентацию) в сплавах Cu–Al–Ni и прорастание одних кристаллов мартенсита через образовавшиеся первыми, рис. 6 [57, 68, 69]. На рис. 6, а представлена микрофотография, полученная методом световой микроскопии, с пересечением большого мартенситного кристалла меньшим, возникшим позже, на которой хорошо видно изменение наклона в области пересечения. На рис. 6, б приведено

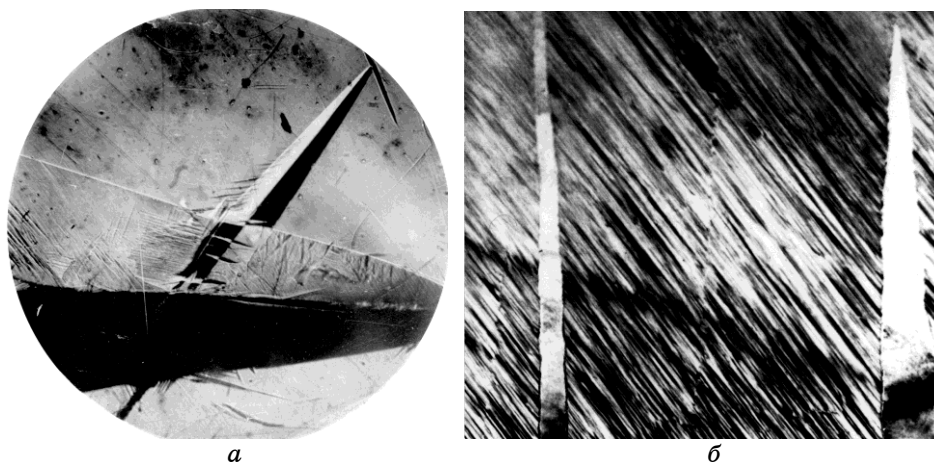


Рис. 6. Переориентация кристалла мартенсита в сплаве: а) Cu–Al–Ni (световая микроскопия [68]), б) Cu–Al–Mn (электронная микроскопия [57]).

электронно-микроскопическое изображение области мартенситного кристалла с двумя переориентированными участками (светлые), возникшими под влиянием внешней нагрузки. При нагреве исходная ориентировка кристаллов, возникших первыми, и их состояние полностью восстанавливаются. Приложение нагрузки в мартенситном состоянии (γ' -фаза в сплаве Cu–14,0 мас.% Al–1,5 мас.% Mn) приводит к росту одних пластин мартенсита за счет других, находящихся в двойниковом положении относительно первых [70].

Деформация может также приводить к изменению кинетики МП. При растяжении монокристаллов сплава Cu–27,8 ат.% Al–2,7 ат.% Ni сначала по термоупругой кинетике возникали тонкие пластинки γ' -фазы (исчезающие с малым гистерезисом при снятии напряжений), а затем с очень высокой скоростью появлялись широкие пластины мартенсита, образующие зигзагообразные формирования [67]. Эти пластины возникали по взрывной кинетике и в зависимости от температуры нагружения (выше или ниже T_0) могли исчезать или сохраняться при снятии нагрузки. Особенностью такого взрывного мартенсита является и отличие ориентировки его габитуса от ориентировки габитуса термоупругого мартенсита.

При точечной деформации монокристаллических образцов сплава Cu–14,2 мас.% Al–4,3 мас.% Ni ($M_n = -30 \text{--} -40^\circ\text{C}$) возникает как $\beta_1'(18R)$ -, так и $\gamma'(2H)$ -фаза [71–73]. Температура деформации оказывает существенное влияние и на кристаллическую структуру мартенситной фазы: при растяжении при температуре $-60,5^\circ\text{C}$, расположенной выше A_k (-90°C) в сплаве Cu–14,5 мас.% Al–4,4 мас.% Ni ($M_n = -140^\circ\text{C}$), образуется β_1' -фаза, а нагружение при -98°C (немного ниже A_k) приводит к возникновению γ' -фазы [74]. Приложение напряжений в промежуточной области температур вызывает $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ -переход, а при охлаждении под нагрузкой ниже A_k из β_1' -фазы образуется γ' -фаза [75, 76].

Приложение напряжений в определенной области температур (но ниже T_0) может приводить как к появлению новых мартенситных фаз, не возникающих при охлаждении, так и к ряду фазовых переходов. Например, в сплавах Cu–Sn деформация вызывает образование новой мартенситной фазы с удвоенным (по оси «с») параметром решетки по сравнению с параметром решетки мартенсита охлаждения [77]. При растяжении монокристаллов Cu–14,0 мас.% Al–4,2 мас.% Ni обнаружили следующую последовательность фазовых переходов: $\gamma' \leftrightarrow \beta_1' \leftrightarrow \alpha_1'$ (6R) [78, 79]. При таких переходах базисная плоскость во всех мартенситных фазах остается одной и той же, с тем же расположением атомов, однако изменяется количество и чередование плотноупакованных слоев вдоль оси «с». Так, α_1' -фаза (с 6-тислонной упаковкой) при растяжении может возникать непосредственно из γ' -фазы [79]. Этот переход происходит после переориентации возникших при охлаждении кристаллов γ' -фазы в мо-

нокристалл мартенсита. При снятии напряжений α_1' -фаза переходит в монокристалл γ' -фазы.

Существенное влияние на кристаллическую структуру возникающей под влиянием внешних напряжений мартенситной фазы имеет направление приложения напряжений. При растяжении при температуре выше A_k монокристаллов сплава Cu–Al–Ni (с $M_n = 10,8^\circ\text{C}$ и -5°C) вдоль направления $\langle 100 \rangle_{\beta_1}$ сначала образуется β_1' -фаза, которая при увеличении напряжений переходит в ГЦК ($1R$) мартенсит [78, 80]. Растяжение монокристалла с $M_n = 8^\circ\text{C}$ приводит к образованию монокристалла γ' -фазы, который при росте напряжений переходит в монокристалл β_1' -фазы, а затем, при дальнейшем повышении напряжений, в $15R$ -структуру с дефектом упаковки после каждого 14-го слоя. При разгрузке из $15R$ -структуры возникает сначала $3R$ -структура, а при полном снятии напряжений из нее образуется γ' -фаза ($2H$). Таким образом, в сплавах Cu–Al–Ni при растяжении монокристаллов исходной фазы происходит ряд мартенситных переходов с образованием фаз, которые обычно не возникают в процессе охлаждения. При снятии напряжений чередование межмартенситных переходов не всегда сохраняется и возможна иная последовательность образования мартенситных фаз.

При МП в деформированной исходной фазе может возникать мартенсит не только с другой кристаллической структурой, но и с измененной субструктурой. Например, в сплаве Cu–Al–Ni при точечной деформации образуется γ' -фаза с упаковкой $2H$, но с дефектами упаковки, которые обычно не наблюдаются в γ' -фазе, возникшей при охлаждении [73]. В мартенсите сплавов Cu–Al–Mn при деформации сжатием кроме тонких двойников образуются также ДУ, широкие двойники (деформации) с плоскостями двойникования $\{121\}_{\gamma'}$ и $\{101\}_{\gamma'}$ и дислокации [81]. В процессе деформации чаще возникают мартенситные кристаллы с зубчатыми межфазными границами. Изменение субструктуры образующегося при нагружении мартенсита наблюдали и в сплавах Cu–Al–Ni: β_1' -фаза возникает с тонкими двойниками и дислокациями, а γ' -фаза — с дефектами упаковки [82, 83].

Похожие особенности мартенситного превращения, происходящего под влиянием приложенных напряжений, наблюдали и в других сплавах на медной основе. В сплаве Cu–38,9 мас.% Zn при растяжении ниже M_k на 4,5% наблюдали рост одних групп мартенситных пластин за счет других, ориентированных менее благоприятно по отношению к направлению приложенных напряжений [84]. При нагреве после снятия напряжений последними исчезали те мартенситные пластины, которые возникли при переориентации. Для протекания полного обратного перехода необходим нагрев на 10 К выше температуры A_k , соответствующей превращению без напряжений. Нагружение ниже M_k вызывает также образование в мар-

тенсите тонких полос деформации (по терминологии автора), исчезающих только при нагреве. При деформации более 5% растут лишь пластины вдоль определенных кристаллографических направлений, которые затем объединяются в одно образование без внутренних следов (границ), представляющее собой мартенситный монокристалл. При дальнейшем увеличении напряжений происходит возникновение монокристалла новой (другой) мартенситной фазы. В этом случае обратное мартенситное превращение происходит при температурах выше 200°C. Деформация выше M_n вызывает образование пластин мартенсита преимущественной ориентировки (по отношению к направлению приложенных напряжений), которые с ростом величины напряжений уширяются и объединяются в более крупные пластины. Дальнейшее повышение напряжений приводит к появлению пластин другой ориентировки, часто пересекающих ранее возникшие. Однако при нагреве выше A_k всегда происходит полное обратное превращение. Мартенситные пластины, возникшие под влиянием приложенных напряжений, при охлаждении ниже M_n больше не растут, возникает лишь атермический мартенсит.

В сплаве Cu–39,8 мас.% Zn ($M_n = -120^\circ\text{C}$) при растяжении закаленных или закаленных и охлажденных образцов из нескольких ориентировок мартенситных пластин возникает монокристалл мартенситной β_1' -фазы, который при увеличении напряжений превращается в ГЦТ-фазу [85]. При снятии напряжений превращение идет обратимо через β_1' -фазу, однако до температуры M_n ГЦТ-фаза сохраняется.

На основании результатов исследований влияния напряжений на протекание МП можно сделать вывод о том, что деформация при МП осуществляется за счет таких видов, которые включены в сам процесс превращения: образование той же мартенситной фазы, ее переориентация, возникновение двойников (или других дефектов) и передвойникование, переход в монокристалльное состояние и образование новых мартенситных фаз. Тот или иной вид деформационного поведения зависит от таких факторов, как фактор Шмидта (ориентационный), величины приложенных напряжений и температурной области их приложения, величины напряжений двойникования, энергетической стабильности каждой структуры в данной температурной области и при данных напряжениях, монокристаллического или поликристаллического состояния исходной фазы (что определяет возможный уровень приложенных напряжений). Например, широкий спектр морфологических особенностей мартенсита, возникающего под влиянием приложенных напряжений, наблюдали при исследовании особенностей МП в поликристаллическом сплаве $\text{Cu}_{69,3}\text{Zn}_{14,6}\text{Al}_{16,1}$ с $M_n = 340\text{ K}$ и $M_k = 296\text{ K}$ [86]. При увеличении величины деформации от 0 до 12,3% морфология мартен-

сита изменялась следующим образом: ленточный мартенсит с внутренней полосчатостью и без полосчатости (пластины без полосчатости возникали в результате вызванного напряжениями перехода одной мартенситной фазы ($18R$) в другую ($2H$)), пересекающиеся пластины, образующие «решетку» (появились в результате двойникования в областях с $18R$ или $2H$ мартенситной фазой), игольчатые (возникшие в результате взаимодействия с пластинами из других групп мартенситных кристаллов) и «волнистый» («wavy») мартенсит со структурой $2H$ (образовавшийся при самых больших приложенных напряжениях в результате определенного преобразования ленточного мартенсита). Кроме того, в $18R$ мартенсите появляются также области с высокой плотностью двойников и скоплениями дислокаций. Однако обратное превращение после снятия напряжений и в этом случае всегда завершается восстановлением исходного состояния высокотемпературной фазы.

Деформация β -фазы сплава $\text{Cu}-25,3 \text{ мас. \% Sn}$ на 10% приводит к образованию пластин β'' -фазы, в которой вместо двойников возникают дефекты упаковки [77]. При увеличении степени деформации почти 20% β -фазы полностью превращается в β'' -фазу или смесь ($\beta'' + \beta'$)-фаз. В мартенсите происходит также переориентация — двойникование по плоскостям $\{101\}_{\beta''}$. При таких деформациях в исходной и мартенситной фазах повышается плотность дислокаций и в мартенсите возможна фрагментация — образование субграниц и разориентированных участков. Кроме того, под влиянием приложенных напряжений в сплавах $\text{Cu}-\text{Sn}$ происходит возникновение новых мартенситных фаз с другой упаковкой. Так, в $\text{Cu}-25,3 \text{ мас. \% Sn}$ при деформации образуется мартенситная фаза, кристаллическая решетка которой по двум осям « a » и « b » имеет параметры такие же, как и β'' -фаза, а по оси « c » в два раза больший [77]. Определить тип упаковки, гексагональная H или ромбическая R , авторы этой работы по полученным микроэлектроннограммам не смогли. Для установления расположения плотноупакованных слоев (и типа упаковки) необходимы дифракционные картины с осью c в плоскости сечения обратной решетки, то есть наличие рядов рефлексов в плотноупакованном направлении $[111]_{\text{ГЦК}}$ или $[001]_{\text{ГПУ}}$, вдоль которых происходит расщепление основных рефлексов исходной фазы. Расположение рефлексов в проходящем через нулевой рефлекс плотноупакованном ряду показывает тип упаковки, гексагональная H или ромбическая R , а количество дополнительных рефлексов, расположенных между основными в плотноупакованном ряду, определяет число слоев вдоль оси c . Получить такие микроэлектроннограммы с осью зоны $[100]_{\text{м}}$ или $[010]_{\text{м}}$ авторам работы [77] не удалось, что, по-видимому, связано с ориентировкой новой фазы, возникающей в β'' -фазе под действием приложенных напряжений (образцы для электронно-микроскопических исследований вырезали перпендикулярно

но направлению деформации). Таким образом, в сплавах медь–олово при деформации на 10–20% наряду с мартенситным превращением и последующей переориентацией и двойникованием (макроскопическим) возможно образование новой мартенситной фазы (с удвоенным параметром по оси «с») и протекание необратимой пластической деформации, сопровождающейся повышением плотности дислокаций и фрагментацией (в мартенсите) с углом разориентировки до 10° . Появление дислокаций в мартенсите (в сплавах Cu–Sn) возможно также вследствие релаксации напряжений, происходящей при выдержке под нагрузкой. Заторможенные на каких-либо препятствиях границы двойников также могут служить источниками дислокаций. Нагрев выше интервала температур A_n – A_k вызывает обратное мартенситное превращение. Однако в результате пластической деформации в мартенсите (образование дислокаций и фрагментация) интервал обратного превращения может повыситься до таких температур, при которых начинают протекать интенсивные процессы распада и исходное состояние высокотемпературной фазы уже не восстанавливается.

Таким образом, в сплавах на основе меди в поле напряжений (внешних и возникающих при превращении) может происходить ряд процессов, играющих важную роль при деформации по мартенситному механизму: образование мартенситных фаз, переориентация (двойникование) той же мартенситной фазы, переход между мартенситными фазами. Реализация того или иного механизма зависит от состава сплава (концентрации элементов), температуры нагружения, величины и ориентации приложенных напряжений. В поле напряжений могут реализоваться не все возможные (согласно ориентационному соотношению между фазами) варианты, а наиболее энергетически выгодные, то есть при превращении под нагрузкой уменьшается число возможных ориентировок мартенситных кристаллов. При изменении условий нагружения (увеличении напряжений или понижении температуры) может происходить переориентация мартенситных кристаллов, возникших при охлаждении, так как в ряде случаев их ориентировка не соответствует оптимальной для данного направления приложения напряжений.

В некоторых сплавах (например, Cu–Sn) восстановление исходного состояния при снятии нагрузки и нагреве происходит не всегда. Это обусловлено тем, что в процессе выдержки под нагрузкой или же непосредственно в процессе деформации протекает релаксация напряжений, приводящая к необратимому изменению субструктуры мартенситных кристаллов — возникновению дислокаций вблизи переориентированных участков [77].

В случае подавления процессов релаксации возможно сохранение упругой энергии (напряжений), возникающей при прямом МП, что позволяет влиять на параметры превращения и степень восстано-

ния исходного состояния и формы при нагреве. Следует различать два типа релаксационных процессов: **динамическую релаксацию**, протекающую во время МП, и **статическую релаксацию**, происходящую при остановке МП или после его завершения и обусловленную термически активированными процессами (возникновением дислокаций и других дефектов, их перемещением и взаимодействием друг с другом и с мартенситными кристаллами). Динамическая релаксация во многом определяется типом и механизмом мартенситного перехода; статическая релаксация зависит от прочностных характеристик материала, температуры и времени выдержки после завершения МП, а также от скорости нагрева до температуры конца обратного перехода. Путем резкого увеличения скорости нагрева от комнатной температуры до температур обратного мартенситного превращения можно существенно уменьшить релаксационные процессы и сохранить уровень возникших при прямом переходе напряжений (упругой энергии) и таким образом повлиять на температуры обратного превращения. Так, при исследовании влияния термообработки на параметры МП в сплаве Fe–30 мас. % Ni было показано, что при повышении скорости нагрева от 30 до 500 К/с температура начала обратного перехода A_n понижается от 360° до 270°С, а температура конца перехода A_k — от 420° до 360°С [87]. Если нагрев производить от температуры жидкого азота со скоростью 600 К/с, температуры обратного превращения смещаются дополнительно еще на 30–40 К. Похожие результаты были получены и при исследовании влияния скорости нагрева на параметры МП в сплавах Cu–Sn [88]. На рис. 7 представлены графики изменения электросопротивления в зависимости от температуры для трех циклов «охлаждение–нагрев», полученных при одной скорости охлаждения (4 К/с) и различных скоростях нагрева: для первого и третьего цикла скорость составляла 100 К/с, а для второго цикла скорость была 90 К/с в области температур ниже 20°С и увеличена до 100 К/с при температурах возможного распада выше 150°С. При скоростях 100 К/с (первый и третий циклы) процессы релаксации были практически подавлены, а во втором — релаксация протекала, но без существенного влияния на температуры прямого МП (M_n и M_k оставались практически без изменений для всех циклов). В то же время наблюдались значительные изменения температур обратного МП: в первом и третьем циклах A_n и A_k составляли –125° и –15°С, а во втором –10° и +30°С, соответственно.

В сплавах с термоупругим мартенситом (Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al и др.) превращение под влиянием приложенных напряжений может протекать посредством образования предпочтительных вариантов мартенситных кристаллов, роста уже существующих пластин или их переориентации. Скольжение или образование дислокаций при превращении под нагрузкой в таких сплавах обычно не происходит, однако может протекать двойникование и передвойникование ра-

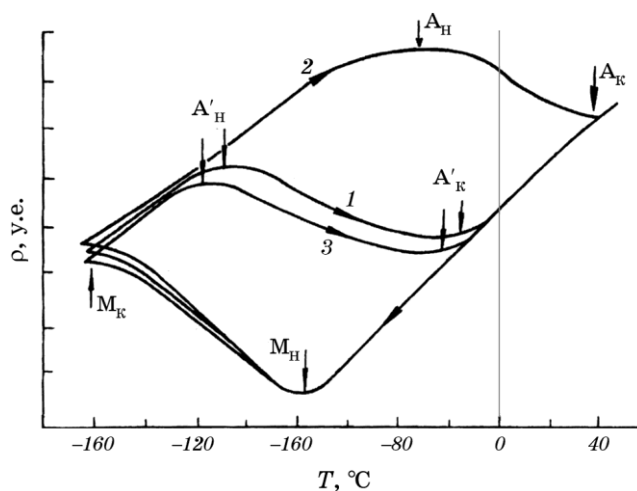


Рис. 7. Графики зависимости электросопротивления от температуры в сплаве Cu-Sn при скорости нагрева 100 К/с (1,3) и 90 К/с в области температур ниже 20°C и 100 К/с при температурах выше 150°C (2) [88].

нее возникших в мартенсите макроскопических двойников. При нагреве после снятия напряжений полностью восстанавливается исходное (до МП) состояние.

В эквивалентных и легированных сплавах Ti-Ni под влиянием приложенных напряжений (ниже T_0) возможно образование мартенситных кристаллов, их рост или увеличение ранее возникших, переориентация в предпочтительную (для данных условий нагружения) ориентировку, изменение ширины двойников или появление новых (иначе ориентированных) двойников [44]. Все границы (мартенситных кристаллов и двойников) сохраняют высокую подвижность. При МП в предварительно деформированных образцах границы двойников в кристаллах мартенсита становятся искривленными. Деформация на 10% и больше в сплавах Ti-Ni может протекать и путем образования дислокаций (их скоплений) и линий скольжения. Образование такой сложной микроструктуры при деформации прокаткой на 5–40% образцов эквивалентного сплава Ti-Ni приводит к стабилизации мартенсита (повышению температур обратного превращения A_H и A_K), но основной вклад в стабилизацию дает образующаяся в мартенсите при деформации дислокационная субструктура и, возможно, вакансии. Эти дислокации препятствуют перемещению межфазных границ. При нагреве выше температур обратного превращения (250°C) в результате $B19' \rightarrow B2$ -перехода возникшая при деформации субструктура (кроме дислокаций) исчезает. При последующем МП при охлаждении температуры прямого-обратного-перехода восстанавливаются (к первоначальному состоянию) и обра-

зуется мартенсит с обычной морфологией и микроструктурой. Скорость прямого превращения все же существенно понижается по сравнению с переходом в недеформированном материале.

При исследовании влияния деформации на МП в сплавах Fe–Ni установили, что при нагружении выше M_n происходит образование дислокаций, дислокационных скоплений и клубков, ячеистой дислокационной структуры и двойников [89]. Двойники в γ -фазе возникают по плоскостям $\{111\}$, а в α -фазе — по $\{58\ 11\}_\alpha$ и $\{\bar{1}01\}_\alpha$ [90, 91]. По мере повышения содержания никеля длина двойников в исходной фазе уменьшается. Кристаллы мартенсита, образовавшиеся при охлаждении деформированной γ -фазы, имеют меньшие, чем в отожженном аустените, размеры, искаженные границы и практически полностью наследуют дефектную структуру исходной фазы [89]. Если при охлаждении появляются мартенситные кристаллы с тонкими двойниками, то после деформации аустенита даже на 5% образуются кристаллы мартенсита лишь с дислокационной субструктурой. Однако деформация в мартенситном состоянии приводит к повышению плотности двойников, дислокаций и искривлению межфазных границ.

Возникающие в деформированном аустените сплавов Fe–Ni скопления и дислокационные клубки наследуются мартенситными кристаллами [92]. Примерно 80% мартенситных пластин проходит через дислокационные субграницы, лишь немного изменяя свое направление. При электронно-микроскопических исследованиях структуры мартенсита, возникающего в деформированном при 500°C аустените сплава Н30Ф2, было обнаружено, что созданные в процессе деформации аустенита дислокационные границы продолжают существовать в мартенсите [93].

СТРУКТУРА, СОСТОЯНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Результаты экспериментальных наблюдений свидетельствуют о том, что при мартенситном превращении возникают два типа межфазных границ (МФГ) — подвижные и неподвижные (или малоподвижные). Они соответствуют двум типам мартенситных превращений: термоупругому и протекающему со значительным гистерезисом (больше 50–100 К). Увеличение количества мартенситной фазы при изменении температуры или величины приложенных напряжений в случае термоупругого МП происходит как путем образования новых кристаллов, так и посредством роста ранее образовавшихся. При изменении внешних условий термоупругие кристаллы мартенсита могут увеличивать или уменьшать свои размеры перемещением уже существующих МФГ. Высокая подвижность МФГ термоупругих кристаллов сохраняется на всех стадиях превраще-

ния. Об этом свидетельствует тот факт, что после остановки превращения или выдержки при постоянной температуре для дальнейшего роста или уменьшения кристалла необходимо очень маленькое изменение температуры (иногда на десятые доли градуса) или величины напряжений, то есть релаксация возникающих при МП напряжений не происходит.

Мартенситные кристаллы с высокоподвижными межфазными границами образуются в сплавах на основе Cu–Al (легированных Ni, Mn, Fe, Co и др.), Cu–Sn, Cu–Zn (легированных Al, Ni и др.), Ti–Ni (и легированных Cu, Al, Cr, Fe и др.), Au–Cd и некоторых других. В сплавах Fe–Ni (и легированных Mn, C), Fe–Mn (и легированных Si, Cr, Ni), нержавеющей сталях, Co–Ni, Co–Fe при охлаждении ниже M_n кристаллы мартенсита сразу вырастают до своих конечных размеров и при дальнейшем понижении температуры или увеличении величины приложенных напряжений практически не изменяют своих размеров, то есть границы кристаллов в этих сплавах не перемещаются при изменении внешних условий. Увеличение количества мартенсита в этих сплавах происходит лишь за счет образования новых кристаллов.

Установлено несколько видов структуры МФГ мартенситных кристаллов.

При микроструктурных исследованиях, проведенных на сплавах Cu–Al–Ni, Cu–Al–Mn, Cu–Sn, обнаружили, что в ряде случаев следы МФГ на полированных поверхностях не всегда являются прямыми линиями [40, 94–96]. Уже при небольших увеличениях в этих сплавах с термоупругим МП кроме ровных границ кристаллов наблюдаются также зубчатые, пилообразные или изогнутые. На основании этих наблюдений было сделано заключение о том, что сопряжение двух фаз в случае таких границ происходит по нескольким кристаллографическим плоскостям, принадлежащим к одной системе плоскостей. Однако на ранних стадиях превращения, как показывают электронно-микроскопические исследования, мартенситные кристаллы, возникающие в тонких пленках под влиянием термических напряжений, имеют протяженные ровные границы [57].

При определенных условиях ступенчатые или зубчатые МФГ между мартенситными кристаллами и исходной фазой в сплавах Cu–Al–Ni возникают в результате образования мартенситных кристаллов путем их формирования, которое происходит следующим образом. Сначала при охлаждении появляются отдельные мартенситные пластинки, разделенные промежутками исходной фазы. При дальнейшем понижении температуры эти промежутки превращаются (возникают новые пластины) и в результате образуются мартенситный кристалл со ступенчатыми границами [42]. Однако и такие МФГ могут сохранять высокую подвижность. Например, в деформированных кристаллах латуни (Cu–42 мас. % Zn) при изменении тем-

пературы в интервале 160–320°C наблюдали в электронном микроскопе перемещение ступенчатой МФГ между α - и β -фазами [97]. Высота ступенек на МФГ составляла 2–10 нм. Ступенька перемещалась как вдоль границы, так и перпендикулярно к ней.

На основании обнаружения ступенек на МФГ «мартенсит–исходная фаза» в β -латунях Cu–Zn–Al было сделано заключение о том, что эти ступеньки соответствуют нерегулярной дефектной структуре в мартенситных пластинках с не эквивалентными и не параллельными МФГ [98]. В таких образованиях только граница с нерегулярной структурой перемещается при увеличении пластинки, а прямая граница — остается неподвижной. Подобное строение МФГ имеет мартенсит, возникший при низкой температуре. Термоупругий мартенсит в этих сплавах образуется с обычной для данного типа МП морфологией, структурой МФГ и поведением при изменении температуры или уровня напряжений.

Ступенчатое строение МФГ может также свидетельствовать о неточном соответствии между кристаллическими структурами мартенситной и исходной фаз вдоль габитусной плоскости в макро- и микроскопическом масштабе. Поскольку возникающие при термоупругом МП напряжения меньше предела упругости исходной фазы, дислокации в этой фазе не образуются, однако могут появляться в мартенсите, то есть, в процессе образования мартенситной фазы превышает ее предел упругости.

Возникновение дислокаций на МФГ свидетельствует о частичном или полном нарушении сопряженности (когерентности) на границе двух фаз. При частичной когерентности МФГ разбивается на когерентные участки определенной протяженности, разделенные дислокациями. Однако и такие МФГ могут также сохранять высокую подвижность при изменении температуры или уровня приложенных напряжений. Системы дислокаций на МФГ были обнаружены при электронно-микроскопических исследованиях МП в сплавах на основе Cu [43, 99–101]. Например, в сплаве Cu–25 мас.% Sn мартенситный кристалл состоит из пластинок, которые на МФГ оканчиваются системой параллельных дислокаций [43]. Подобная система дислокаций может быть также следствием релаксации напряжений, возникающих в процессе превращения. Расстояние между дислокациями на не когерентных МФГ между α - и β -фазами в сплаве Cu–42 мас.% Zn составляло 9–100 нм [101]. Они являются дислокациями несоответствия между почти параллельными плоскостями $(111)_\alpha$ и $(110)_\beta$ (угол между этими плоскостями $\leq 2^\circ$). Как показали расчеты, одна лишняя плоскость $\{110\}_\alpha$ появляется через каждые 42 плоскости $\{111\}_\beta$.

На ровной МФГ мартенситного кристалла 2H-фазы, возникшего в тонкой фольге монокристалла сплава Cu–6,4 ат.% Zn–23,5 ат.% Al, обнаружили выходы дислокационных линий [102]. Среднее рас-

стояние между дислокациями на МФГ составляло 180 ± 20 нм и за счет таких дислокаций можно на 18% уменьшить величину искажений между двумя кристаллическими структурами. Для аккомодации вдоль направления $[1\bar{1}0]_{\beta}$ дислокации располагаются на расстояниях 2–22 нм одна от другой. Вектор Бюргерса каждой дислокации на МФГ составляет примерно 0,4 нм, то есть близок параметру решетки с $2H$ -структурой ($c = 0,429$ нм).

Системы дислокаций на МФГ обнаружены и в других сплавах. В сплаве Cu–37,65 мас.% Zn при электронно-микроскопических исследованиях состояния $3R$ - и $9R$ -мартенситных фаз на МФГ наблюдали близко расположенные дислокации $[103]$. Прямые дислокации на межфазной границе оказались параллельными пересечению плоскостей, в которых расположены двойники, с МФГ. Расстояние между дислокациями и между двойниками в мартенситной фазе было одинаковым и равнялось 25 нм. При обратном МП в результате движения МФГ в противоположном направлении по отношению к прямому переходу в исходной фазе возникают дислокации, расположенные вдоль двух $\langle 111 \rangle$ направлений. Дислокации одной из этих групп и дислокации на МФГ параллельны. Похожие дислокации наблюдали на МФГ мартенситных кристаллов и в сплавах Cu–Zn–Al $[104]$. Вектор Бюргерса таких дислокаций близок к $[100]_{9R}$.

В случае термоупругого $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ -мартенситного превращения в тонких пленках сплавов Cu–Al–Ni рост кристаллов мартенсита может происходить путем перемещения их боковых граней $[57]$. Вдоль границ кристаллов никаких дефектов не наблюдали. Однако впереди кристалла, на некотором удалении от него, обнаружили плоские скопления дислокаций, образовавшихся, по-видимому, за счет напряжений, возникающих при МП.

Несмотря на то, что МП в сплавах Cu–Sn протекает с большим гистерезисом и на межфазных границах могут возникать системы дислокаций, эти границы все же сохраняют высокую подвижность при изменении температуры или величины напряжений. Однако в окружающих мартенситный кристалл участках исходной фазы появляются значительные искажения, о чем свидетельствует форма и размер Лауэ-пятен на лауэграммах, полученных на разном удалении от МФГ $[56]$. В близлежащих к МФГ областях наблюдается наибольшее размытие рефлексов, а при удалении от границы (в исходную или мартенситную фазу) размер пятен уменьшается в связи с понижением величины искажений.

Состояние границ и сопряжение на МФГ, образующихся при МП, в ряде случаев выяснили методом электронной микроскопии высокого разрешения (прямое разрешение решетки). На сплаве Ti–50% Ni в случае образования тонкого мартенситного кристалла наблюдали непрерывный (прямой) переход плоскостей исходной фазы в плоскости мартенсита через МФГ (габитус) и затем опять в плоскости

исходной фазы (через вторую МФГ) [105]. Перед мартенситным кристаллом не возникало значительных деформаций, о чем свидетельствовало состояние (непрерывность) атомных плоскостей исходной фазы перед кристаллом мартенсита. Поэтому не было причин для остановки роста пластины в процессе охлаждения. Однако когерентность (сопряженность) на МФГ сохраняется только вблизи вершины кристалла, а на некотором удалении от нее для аккомодации возникающего в процессе роста несоответствия между кристаллическими структурами исходной и мартенситной фаз (обусловленного, по сути, различием в межплоскостных расстояниях стыкующихся на границе плоскостей обеих фаз) все же образуются так называемые межфазные дислокации.

При исследовании методами электронной микроскопии высокого разрешения структуры МФГ мартенситных кристаллов, образовавшихся в монокристалле сплава Cu–Zn–Al, установили, что каждая плоскость $(0\bar{1}1)_\beta$ переходит без искажений в плоскость $(0018)_{18R}$, однако поворачивается при этом на угол 4° [106]. Без поворота плоскость $(\bar{1}\bar{1}0)_\beta$ переходит в $(1210)_{18R}$, а $(101)_\beta$ в $(\bar{1}28)_{18R}$. Эти результаты позволили сделать заключение о том, что плоскости габитуса мартенситных кристаллов в этом сплаве являются совершенными когерентными границами, несмотря на наличие дефектов в мартенсите. Таким образом, не подтвердились результаты работы [104] о наличии дислокаций несоответствия на выходах дефектов упаковки на МФГ. Однако для получения неискаженной габитусной плоскости необходимо возникновение дефектов упаковки гексагонального типа. Вывод работы [106] о когерентности межфазной границы, по-видимому, не является правильным, поскольку в работе исследовали очень небольшие участки границы (это особенность метода электронной микроскопии высокого разрешения), а вся граница, а только ее нужно характеризовать как когерентную или не когерентную, может состоять из небольших когерентных участков, разделенных, например, дислокациями несоответствия. Такие участки, по-видимому, и наблюдали в [106]. Для когерентности (полной сопряженности на границе двух фаз) необходимо, чтобы межплоскостные расстояния соответствующих плоскостей в исходной и мартенситной фазе были равны. Однако подобрать две такие плоскости в этих фазах практически невозможно.

На МФГ между ГЦК γ -фазой (ориентировка $[0\bar{1}1]_\gamma$) и ОЦК α -фазой (ориентировка $[001]_\alpha$) в сплавах Fe–Ni также обнаружили дислокации несоответствия, расположенные на расстояниях 2,6 нм друг от друга [107]. Ориентировка МФГ изменялась по длине кристалла, а близлежащие к МФГ участки содержали соответствующие плоскости, не параллельные в обеих фазах. На таких участках появлялись регулярные дислокации с расстояниями между ними 3,5 нм и вектором Бюргерса $b = 1/3 [\bar{1}11]_\gamma$. В случае параллельности

плотнупакованных плоскостей в обеих фазах и принадлежности МФГ этим плоскостям на межфазных границах возникает регулярное множество дислокаций несоответствия с вектором Бюргера $1/2 [101]_{\gamma}$ ($1/2 [111]_{\alpha}$), расстояние между которыми $\cong 2,2$ нм. Такие дислокации расположены в плоскости габитуса, а их векторы Бюргера наклонены к линии дислокации. Для аккомодации несоответствия между двумя фазами необходимы дислокации с краевой компонентой и вектором Бюргера $1/4 \langle 112 \rangle_{\gamma}$. Определенное с помощью расчетов расстояние между дислокациями оказалось равным 2,4 нм, что близко к экспериментальному значению. В случае состыковки двух фаз на межфазных границах, не параллельных плотнупакованным плоскостям в двух фазах, их сопряжение происходит за счет регулярного множества дислокаций, подобного тому, которое образует наклонную границу. В таком множестве вектор Бюргера дислокаций $b = 1/3 [\bar{1}11]_{\gamma}$ перпендикулярен плоскости МФГ, а измеренное расстояние между ними совпадает с вычисленным при использовании соотношения Франка $d = b/\theta$. При значениях $b = 1/3 [\bar{1}11]_{\gamma} = 0,208$ нм и $\theta = 3,5^{\circ}$ расчетное расстояние между дислокациями равно 3,4 нм.

При деформации по мартенситному механизму существенную роль играют межмартенситные границы, то есть границы между мартенситными кристаллами, их структура, состояние и подвижность. В случае нагружения в мартенситной фазе деформация может происходить посредством роста одного варианта мартенсита за счет другого (переориентацией мартенсита), переходом одной мартенситной фазы во вторую при охлаждении под нагрузкой или под влиянием внешних напряжений и передвойникованием (макроскопических двойников) в мартенситной фазе при температурах ниже M_k .

В сплаве Cu–14,6 ат.% Zn–16,1 ат.% Al при охлаждении образуется мартенситная фаза типа $M18R$ со структурными дефектами, соответствующими $2H$ -упаковке [108]. При исследовании методом электронной микроскопии высокого разрешения структуры межмартенситных границ были обнаружены два типа таких границ с разной подвижностью. В случае состыковок мартенситных пластин по типу, обозначенному как $A:C$, границы с ориентировкой $(128)_{18R}$ на атомном уровне совершенно прямые и хорошо сопряжены даже в участках со структурными дефектами, а в участках ступенчатого строения их сегментов с ориентировкой $(128)_{18R}$ отклонены от линейности. По обе стороны от границы может наблюдаться несоответствие в порядке упаковки плоскостей как в бездефектной области, так и в области с дефектами. Такое строение МФГ ограничивает их подвижность. В случае состыковок мартенситных пластин по типу, обозначенному как $A:D$, прямая в среднем граница между мартенситными пластинами с ориентировкой $(1010)_{18R}$ в микроскопическом масштабе состоит из коротких прямых и изогнутых участков.

При изменении температуры и напряженного состояния можно наблюдать переориентацию мартенситных кристаллов методами световой и электронной микроскопии [68, 82]. Хотя в этих сплавах (Cu–Al–Ni) границы между мартенситными вариантами и сами переориентированные области имеют сложную структуру, границы сохраняют такую же высокую подвижность, как и границы между исходной (ОЦК, β_1) и мартенситной (орторомбическая структура, γ') фазами. При обратном МП исходная структура и состояние высокотемпературной фазы полностью восстанавливаются.

Несмотря на высокую подвижность, МФГ в сплавах с термоупругим мартенситом являются достаточно несовершенными: они часто являются изогнутыми, зубчатыми, содержат в ряде случаев дислокации. О несовершенстве МФГ свидетельствуют также результаты изучения ориентации границ между исходной и мартенситной фазами. Проведенные на больших мартенситных кристаллах (до 7 мм в длину) и с высокой точностью $0,5\text{--}1^\circ$ экспериментальные исследования на сплавах Cu–Al–Ni позволило обнаружить большой разброс ориентировок габитуса, достигающий $2\text{--}4^\circ$, что намного превышает экспериментальную ошибку [40, 94, 109]. На основании этих результатов был сделан вывод о том, что такой большой разброс ориентировок является реальным и обусловлен искажениями, возникающими в исходной и мартенситной фазах при росте мартенситных кристаллов и несовершенством самих МФГ. О несовершенстве МФГ свидетельствуют также результаты рентгенографических, методом Лауэ, исследований состояния обеих фаз вблизи межфазных границ [56]. Как показали микроструктурные наблюдения, при увеличении размеров кристаллов мартенсита происходит искривление их границ, сопровождающееся изменением их структуры и состояния фаз вблизи границы [68, 69].

При исследовании МП в тонких пленках непосредственно в электронном микроскопе обнаружено, что уже на самых ранних стадиях превращения образуется мартенситный кристалл (в виде тонкой пластины) с полосчатостью, обусловленной дефектами упаковки, и ровными границами. Эти наблюдения позволили сделать заключение о том, что образование дефектов в мартенсите обусловлено самим механизмом превращения. Ступенчатость на границах появляется на более поздних стадиях превращения, при объединении нескольких тонких пластин в один макрокристалл по механизму, описанному в [42]. Только в том случае, когда мартенситная пластина состоит из 4–6 плотноупакованных плоскостей, она не содержит дефектов (упаковки). Эти результаты были установлены при исследовании структуры, состояния МФГ и строения мартенситных пластин в сплаве Co–32 мас.% Ni методом электронной микроскопии высокого разрешения [110]. При таких размерах граница между исходной и мартенситной фазами, расположенная в

плоскости $\{111\}_\alpha$ ($\{0001\}_\epsilon$), является полностью когерентной (совершенной).

ДЕФОРМАЦИЯ ПО МАРТЕНСИТНОМУ МЕХАНИЗМУ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ, ИХ ПОДОБИЕ И РАЗЛИЧИЕ

Результаты длительных исследований механизма МП, структурного состояния мартенситной фазы, проведенные различными методами (световой и электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, резистометрии, механических испытаний), свидетельствуют о том, что это превращение можно представить как определенный деформационный процесс. Действительно, мартенситное превращение сопровождается изменением макроразмеров образца, появлением макрорельефа на поверхности, изменением тонкой структуры (субструктуры) как мартенситной (кристаллов мартенсита), так и еще не превратившейся исходной фазы. В процессе превращения возникает достаточно высокий уровень напряжений и может происходить их релаксация, что приводит к дополнительному изменению количества образующейся фазы (например, при изотермическом МП), ее состояния и субструктуры. Эти напряжения могут вызывать переориентацию кристаллов мартенсита, возникших первыми, и изменение их тонкой структуры. В процессе превращения изменяется также структура и состояние межфазных границ. Хорошо также известна температурная зависимость МП: мартенситная фаза возникает только ниже некоторой определенной температуры, называемой температурой равновесия двух фаз, T_0 ; выше этой температуры образование мартенсита не происходит; количество мартенситной фазы зависит от температуры охлаждения или величины приложенных (ниже T_0) напряжений, увеличиваясь с понижением температуры или уровня напряжений; при повышении температуры выше T_0 (выше A_n) начинается обратное МП, количество мартенситной фазы уменьшается, исходной фазы — растет. В результате цикла «прямого–обратного»-превращения в существовавшей до превращения фазе в ряде случаев (может быть, кроме МП в сплавах Cu–Al–Ni) значительно, на несколько порядков (например, в сплавах на основе Fe), повышается плотность дислокаций или других дефектов (двойников, вакансий и др.), то есть происходит явление, известное под названием «фазовый наклеп».

Таким образом, между деформацией по мартенситному механизму и пластической деформацией наблюдается большое подобие. В обоих случаях происходит изменение макроскопических размеров превращающихся или деформируемых образцов, изменение микроструктуры, наблюдается зависимость этих изменений от количества образующегося мартенсита (в случае МП), величины приложенной нагрузки (при МП и пластической деформации), темпера-

туры (например, при понижении температуры механизм пластической деформации может изменяться от деформации скольжением к деформации двойникованием, а при МП увеличивается количество мартенситной фазы, изменяется ее субструктура в результате, например, переориентации, возможен переход одной мартенситной фазы в другую), наблюдается ориентационная зависимость этих процессов, как при пластической деформации, так и при МП.

В ряде материалов с исходной ГЦК-структурой и низкой энергией дефектов упаковки (например, в сплавах Co–Ni) при изменении величины приложенных напряжений и температуры происходит смена механизма деформации от пластической (образование дефектов упаковки и дислокаций) к деформации по мартенситному механизму [111]. Это обусловлено тем, что в материалах с исходной ГЦК-структурой пластическая деформация осуществляется за счет скольжения частичных дислокаций, возникших при расщеплении полных, и образования дефектов упаковки. Скольжение в этом случае происходит в плотноупакованных плоскостях типа $\{111\}$ в направлении $\langle 112 \rangle$. Однако при понижении температуры уменьшается энергия дефектов упаковки и ниже температуры равновесия двух фаз T_0 может протекать МП, которое, если оно возможно, происходит таким образом, что включает сдвиг по системе $\{111\} \langle 112 \rangle$, в результате которого ГЦК-структура перестраивается в гексагональную плотноупакованную структуру с достаточно высокой плотностью дефектов упаковки. Таким образом, в ГЦК-сплавах с низкой энергией дефектов упаковки при определенной температуре происходит переход от обычного механизма пластической деформации к деформации по мартенситному механизму (изменениям, обусловленным МП), что свидетельствует о достаточно большом подобии этих двух механизмов деформации.

Однако между этими двумя видами деформации существуют и принципиальные различия. Пластическая деформация — необратимый процесс. Произошедшие в процессе нагружения изменения размеров и дефектной структуры сохраняются после снятия напряжений. Для восстановления бездефектного (или мало дефектного) состояния необходим высокотемпературный нагрев и протекание процессов рекристаллизации, что в большинстве случаев сопровождается значительными изменениями величины зерен, то есть происходит существенное изменение состояния материала по сравнению с исходным. При деформации по мартенситному механизму (при обратимых МП) после снятия напряжений, вызвавших МП, в большинстве случаев необходим лишь небольшой нагрев для протекания обратного превращения (выше A_r) и восстановления исходного (до превращения) состояния. В случае термоупругого МП в результате обратного перехода происходит практически полное восстановление размеров и исходного состояния высокотемпера-

турной фазы. Это связано с тем, что возникающие при прямом МП дефекты в мартенситной фазе (в основном, это тонкие двойники и дефекты упаковки) являются полностью обратимыми в том смысле, что они включены в механизм перестройки и имеют такие кристаллографические характеристики, которые обеспечивают их исчезновение (а не наследование) при обратной перестройке в кристаллическую структуру исходной фазы. Об этом более подробно будет сказано в следующем разделе.

Полное восстановление исходного состояния происходит не всегда даже в случае обратимого МП. В сплавах на основе железа и в ряде других сплавов (в которых протекает не термоупругое МП) после обратного превращения плотность дефектов (дислокаций) в γ -фазе может повыситься на один–два порядка по сравнению с состоянием, существовавшим до превращения. Рост плотности дислокаций в сплавах на основе железа обусловлен как наследованием дефектной структуры при обратном переходе из мартенситной фазы в исходную, так и особенностями механизма прямого–обратного-превращения в этих сплавах, в результате которого происходит образование новых (дополнительных) дефектов. Для восстановления низкодефектного состояния, существовавшего до превращения, необходим нагрев до достаточно высоких температур, при которых возможны уже диффузионные процессы, например рекристаллизация.

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ, СВЕРХУПРУГОСТЬ, СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ — ЯВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДЕФОРМАЦИЕЙ ПО МАРТЕНСИТНОМУ МЕХАНИЗМУ

Эффект памяти формы (ЭПФ), сверхупругость (СУ), сверхпластичность (СП) и некоторые другие явления и свойства (двухпутевой или двухсторонний ЭПФ, высокое демпфирование, резиноподобное поведение), обусловленные мартенситным превращением, наблюдаются во многих сплавах и чистых металлах. Единственным условием их проявления является обратимость МП. Однако степень восстановления исходного состояния после снятия напряжений и нагрева выше A_k в разных материалах может существенно отличаться. В материалах, в которых протекает термоупругое МП, всегда происходит полное восстановление исходной формы. Во всех остальных случаях наблюдается частичное восстановление формы. Рассмотрим, в чем заключаются эти явления и свойства, какими причинами они вызваны, выполнение каких условий необходимо для проявления того или иного явления или свойства и каким причинами обуславливается степень восстановления исходной формы (размеров) и состояния.

Эффект памяти формы заключается в следующем. При нагружении в интервале температур МП, но всегда ниже T_0 , и при на-

пряжениях, не превышающих предел текучести исходной фазы для предотвращения ее пластической деформации, происходит МП и деформация по мартенситному механизму за счет направленного образования мартенситных кристаллов. Возникающие кристаллы ориентированы закономерным образом относительно направления приложения напряжений, их макроскопические сдвиги складываются, что и приводит к изменению макроскопических размеров нагружаемого образца. При снятии нагрузки и нагреве выше A_k происходит обратное мартенситное превращение и, поскольку при этом атомы перемещаются в обратном относительно их перемещений при прямом переходе направлении (и межфазная граница также перемещается в обратном по отношению к прямому превращению направлении — в сторону мартенситной фазы), исходная форма (размеры) и состояние, существовавшие до превращения, восстанавливаются. Степень восстановления определяется многими причинами. В сплавах, в которых происходит термоупругое МП, восстановление формы полное, хотя имеются и исключения. В материалах с нетермоупругим превращением (и чаще всего с большим гистерезисом) восстановление формы частичное. Причины этого будут рассмотрены немного позже. За меру восстановления обычно выбирают следующую величину: $K = (\varepsilon_b / \varepsilon_n) \cdot 100\%$, где ε_n — полная деформация, обусловленная МП под влиянием приложенных напряжений, $\varepsilon_b = \varepsilon_n - \varepsilon_{ост}$ — деформация, восстанавливаемая при нагреве выше A_k , $\varepsilon_{ост}$ — необратимая часть деформации, сохраняющаяся после нагрева выше A_k .

К материалам, в которых происходит полное восстановление исходной формы при нагреве, относятся сплавы на основе меди, легированные некоторыми элементами (Cu–Al–(Ni, Mn, Co, Fe), Cu–Zn–Al, Cu–Sn), сплавы Ti–Ni и Ti–Ni–(Cr, Al, Fe, Cu) и некоторые другие (Au–Cd, In–Tl). Неполное (частичное) восстановление происходит в сплавах на основе железа (Fe–Ni, Fe–Mn–(Si, Cr, Ni), Fe–Ni–Cr), в Co–Ni и в ряде других сплавов (в которых возможно обратимое МП). Величина полностью обратимой деформации, обусловленной МП под влиянием приложенной нагрузки, может составлять 8–10%, а в некоторых сплавах, например Cu–Al, за счет всех возможных видов деформации, связанных с МП — до 28% [112]. На рис. 8 приведены зависимости деформации (прогиба, полученного методом трехточечного изгиба при охлаждении под нагрузкой, не превышающей предела упругости, и нагреве без нагрузки выше A_k) от температуры для сплавов Cu–Al–Mn, Ti–Ni, Cu–Sn и Fe–Ni [95]. Эти сплавы различаются величиной гистерезиса и температурными интервалами «прямого–обратного» превращения, морфологией и тонкой структурой кристаллов мартенсита. Как видно из рис. 8, в сплавах Cu–Al–Mn и Ti–Ni, в которых протекает термоупругое МП, при нагреве происходит полное восстановление исходной формы в

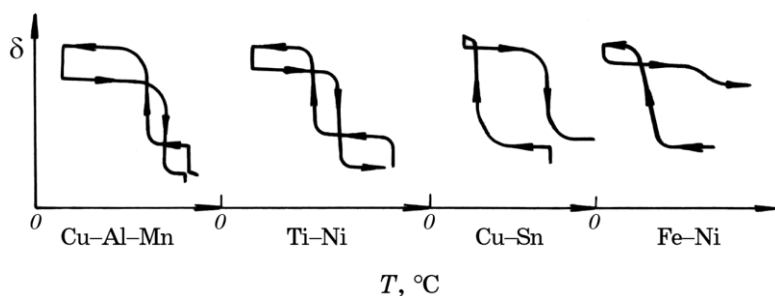


Рис. 8. Графики зависимости прогиба δ от температуры для сплавов Cu-Al-Mn, Ti-Ni, Cu-Sn, Fe-Ni [95].

узком интервале температур, а в сплавах Fe-Ni — лишь частичное. В сплавах Cu-Sn, в которых МП протекает с гистерезисом до 100–150°C, полное восстановление наблюдается лишь при сохранении упругой энергии, возникшей при прямом превращении, что возможно при высокой скорости нагрева для уменьшения процессов релаксации напряжений [100, 113].

Необходимо отметить, что обратимое движение межфазных границ под влиянием внешних напряжений впервые обнаружили еще в 1951 г. на сплавах Au-Cd [5], а затем и в Cu-Al-Ni [40, 66]. В этих работах установили, что мартенситные кристаллы при приложении нагрузки увеличивают свои размеры, а при ее уменьшении исчезают. Монокристалльный (прямоугольного сечения) образец Au-Cd, в котором МП под влиянием приложенных напряжений происходило путем перемещения одной межфазной границы и возникал мартенситный монокристалл, при образовании мартенсита изгибался на некоторый угол, а при уменьшении напряжений и исчезновении мартенсита в результате обратного движения межфазной границы выпрямлялся. В сплавах Cu-Al-Ni при полном снятии напряжений оставались некоторые мартенситные кристаллы (поскольку нагружение производили при температуре ниже A_c) и для их исчезновения требовался дополнительный подогрев [66]. Под влиянием внешней нагрузки происходит ориентированный рост мартенситных кристаллов, благоприятно расположенных относительно направления действующих напряжений.

Переориентация мартенситных кристаллов под влиянием внутренних и внешних напряжений, наблюдавшаяся на сплавах Cu-Al-Ni и Cu-Al-Mn, также может обуславливать накопление обратимой деформации [72–74].

В сплавах Cu-Al-Ni и Ti-Ni мартенситное превращение протекает в упорядоченной исходной фазе, из которой образуется также упорядоченная мартенситная фаза, и при нагреве происходит полное восстановление исходной формы [114, 115]. Аналогичным обра-

зом ведут себя при нагреве и другие сплавы, например, Cu–Zn и Fe₃Pt, в которых происходит термоупругое МП, а исходная и мартенситная фазы упорядочены [116]. В этих материалах ОЦК-решетка (если не учитывать упорядочение) исходной фазы при МП перестраивается в решетку мартенситной фазы с более низкой симметрией (орторомбическую, моноклинную). Однако необходимо отметить, что во всех этих сплавах образуются мартенситные кристаллы с тонкими двойниками и/или дефектами упаковки.

Состояние матрицы оказывает существенное влияние на параметры (гистерезис, интервалы и характеристические температуры) как прямого, так и обратного мартенситного превращения. Большинство материалов, в которых происходит МП, распадающиеся, особенно сплавы на основе меди. В этих сплавах уже в процессе закалки происходит образование частиц другой фазы и, соответственно, изменение состава и температур превращения. Дополнительная термообработка (старение) усиливает процессы распада и приводит к значительным изменениям параметров МП. Так, например, в сплавах Cu–Sn в результате выдержки при температурах 150–300°C и происходящего при этих температурах старения, в результате которого выделяются частицы δ-фазы, существенно уменьшается величина гистерезиса, повышаются температуры прямого–обратного-переходов, растет прочность. Повышение прочности значительно понижает скорость релаксационных процессов и обуславливает увеличение степени восстановления в этих сплавах до 100% [100].

В сплавах Ti–Ni (47–53 ат. % Ni) при приложении нагрузки в интервале температур мартенситного превращения также происходит полностью обратимое изменение формы и размеров образца. Любая обработка (предварительная деформация, термомеханическая, термоциклирование и др.), обуславливающая ряд структурных изменений и изменение состояния исходной фазы, оказывает существенное влияние как на характеристики МП (положение мартенситных точек, интервалы переходов, гистерезис), так и на величину обратимой деформации [117–120]. Например, полное восстановление исходной формы для сплава Ti–Ni с $M_n = 57^\circ\text{C}$ наблюдали после деформации на 5% при 300°C и после деформации на 4–10% при 20°C [121]. Выдержка в интервале температур 450–650°C приводит к образованию в сплавах Ti–Ni длиннопериодной ГЦК ③-фазы с параметром решетки $a = 1,58$ нм [122, 123]. Пластины ③-фазы оказывают существенное влияние на последующее МП под нагрузкой и, следовательно, на ЭПФ и степень восстановления исходной формы при последующем нагреве.

ЭПФ был обнаружен, естественно, и в сплавах, в которых МП протекает с большим гистерезисом, например, в сплавах на основе железа, кобальта и др. Однако в этих сплавах исходная форма при нагреве восстанавливается лишь частично. Такое неполное восста-

новление обнаружили в сплавах Fe–Ni [124, 125], Fe–Mn [125], Co–Ni [125, 126], нержавеющей стали 1X18H10T [127]. В этих материалах при прямом превращении происходит перестройка из ГЦК-структуры в ОЦК (Fe–Ni, Fe–Mn) или гексагональную (Co–Ni, 1X18H10T), а в мартенситной фазе в результате неоднородного сдвига образуются дислокации, двойники и дефекты упаковки.

В сплавах Fe–Mn и легированных различными элементами (Si, Cr, Ni, Co) в зависимости от концентрации Mn может происходить несколько видов мартенситных переходов: $\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow \varepsilon + \alpha$ и $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ [29–31]. При всех этих превращениях возможно накопление обратимой деформации, обусловленной МП под влиянием приложенных напряжений. Различие между ними состоит в степени восстановления исходной формы при снятии напряжений и нагреве. Восстановление формы при $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе, как и в сплавах Fe–Ni, всегда частичное и составляет 10–20%. В легированных сплавах Fe–Mn при определенных условиях нагружения (температуре и величине предварительной деформации), термообработки, величины зерна исходной фазы, количества существовавшего до приложения нагрузки мартенсита (возникшего при охлаждении), направления приложения напряжений (в случае монокристаллических образцов) возможно восстановление формы 95–100%. Однако такая степень восстановления наблюдается только за счет $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -превращения, то есть при образовании пластин ε -фазы при охлаждении под нагрузкой.

Существенное влияние на величину обратимой (восстанавливаемой) деформации оказывает и кристаллографическое направление приложения нагрузки. Например, при растяжении вдоль направления $\langle 414 \rangle_\gamma$ восстановление формы в сплаве Fe–26,8 Mn–2,8 Si (мас.%) составляет 100%, а при нагружении вдоль $\langle 001 \rangle_\gamma$ — всего 20% [128]. Авторы связывают такую зависимость с тем, что при приложении напряжений вдоль направления $\langle 001 \rangle_\gamma$ происходит множественное скольжение и возникает несколько ориентаций ε -пластин по плоскостям $\{111\}$. Для наблюдения полного восстановления исходной формы необходимо, чтобы при образовании пластин ε -фазы происходило движение только одного типа частичных дислокаций Шокли. Для этого деформация должна происходить в определенной температурной области, зависящей от концентрации Mn и Si и определяющей стабильность ε -фазы.

В поликристаллических образцах легированных сплавов Fe–Mn восстановление исходной формы возможно только при небольших (до 2%) предварительных деформациях. Рост величины деформации приводит к множественному скольжению и резкому уменьшению степени восстановления. Например, в Fe–25 Mn–4 Si–2 Ni–1 Cr рост предварительной деформации от 1 до 5% приводит к уменьшению степени возврата от 95 до 65%, соответственно [129].

Сверхупругость (употребляются также термины: «псевдоупру-

гость», сверхупругая деформация) обусловлена образованием предпочтительных вариантов мартенсита под влиянием приложенных напряжений выше A_k (температура конца обратного МП, протекающего без приложения напряжений) и их исчезновением при снятии нагрузки, то есть наблюдается в области температур, где обычно мартенситная фаза, возникающая при охлаждении, нестабильна. Для проявления этого эффекта необходимо, чтобы напряжения всегда прикладывались на несколько градусов выше температуры конца обратного перехода, превращение было кристаллографически обратимо и «прямой–обратный»-переходы протекали с небольшим гистерезисом. В связи с этим, сверхупругость наблюдается только в тех сплавах, в которых при охлаждении происходит термоупругое МП и величина гистерезиса небольшая (несколько десятков градусов). Такими сплавами являются: Cu–Zn, Cu–Zn–X, Cu–Al–Ni(Mn), Au–Cd, Ag–Cd, Ni–Ti, In–Tl и некоторые другие. Сверхупругое поведение может быть обусловлено не только переходами под влиянием приложенных напряжений «исходная фаза \rightarrow мартенсит» и обратным превращением при снятии нагрузки, но и межмартенситными переходами $M_1 \leftrightarrow M_2 \leftrightarrow M_3$ при приложении напряжений в области температур $M_n - M_k$.

Величина сверхупругой деформации может достигать 10–12%. Рассмотрим несколько конкретных примеров. На рис. 9 приведен график зависимости удлинения от величины приложенных напряжений, полученный на монокристалле сплава Cu–14,1 мас.% Al–4,2 мас.% Ni [130]. Первый участок на этом графике обусловлен обычной упругой деформацией. При увеличении напряжений (при температуре на несколько градусов выше A_k) наблюдается некоторое плато (похожее на плато, обусловленное легким скольжением на зависимостях «деформация–напряжения» для монокристал-

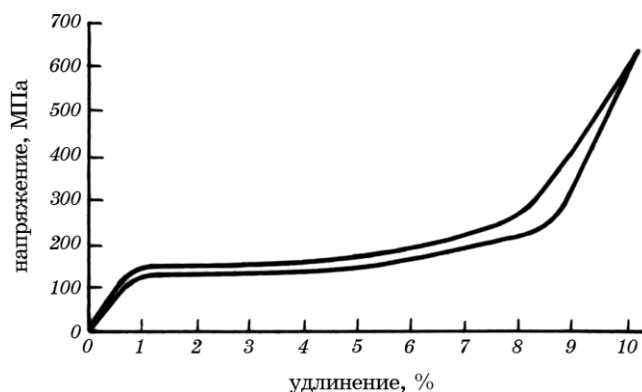


Рис. 9. График зависимости «удлинение–напряжение» при $\beta_1 \leftrightarrow \beta_1'$ -превращении в сплаве Cu–14,1 мас.% Al–4,2 мас.% Ni [130].

лов), вызванное образованием, как показали микроструктурные исследования, одинаково ориентированных пластин β_1' -фазы (один вариант). Конец плато соответствует завершению образования мартенситной фазы. Дальнейшее повышение уровня напряжений вызывает упругую деформацию мартенситной фазы. При уменьшении величины напряжений происходит обратное мартенситное превращение (поскольку нагружение осуществлялось при температуре выше A_k , где обычно, без напряжений, мартенситная фаза нестабильна); полное снятие нагрузки приводит к восстановлению исходного состояния. Необходимо отметить, что приложение напряжений в интервале температур $A_n - A_k$ обуславливает как сверхупругость, так и эффект памяти формы.

В случае нескольких мартенситных (межмартенситных) переходов зависимости «удлинение–напряжение» имеют более сложный

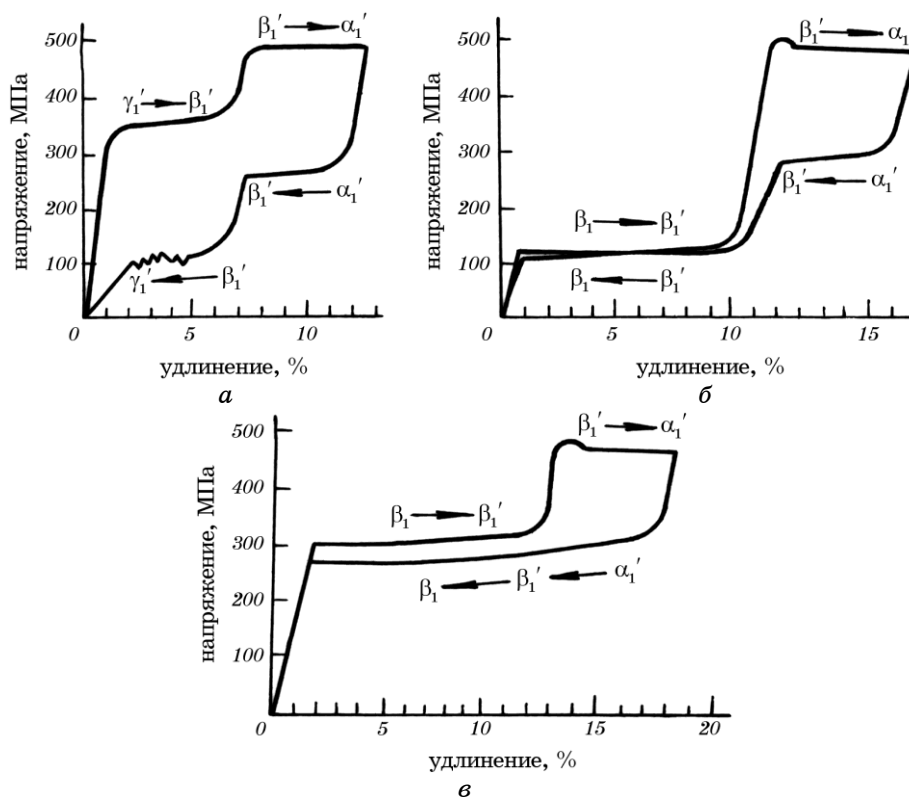


Рис. 10. Графики зависимости «удлинение–напряжение» в сплаве Cu–28,2 ат.% Al–4,2 ат.% Ni (ориентировка $[001]_{\beta_1}$) при межмартенситных переходах $[131]$: а) $\gamma_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ (при 273 К); б) $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \alpha_1' \rightarrow \beta_1' \rightarrow \beta_1$ (при 354 К); в) $\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \beta_1$ (при 444,5 К).

вид. В качестве примера на рис. 10 приведены такие зависимости для сплава Cu–28,2 ат.% Al–4,2 ат.% Ni, в котором при охлаждении или под влиянием нагрузки возможно образование мартенситных фаз γ'_1 , β'_1 , α'_1 и межмартенситные переходы между ними [131]. Как видно из этого рисунка, образование каждой фазы (под влиянием напряжений, приложенных при заданной температуре) сопровождается деформацией (удлинением), за которой следует участок упругой деформации образовавшейся фазы и затем течение (плато) за счет возникновения другой мартенситной фазы. При снятии напряжений происходит обратный переход и восстановление исходного (γ' или β_1) фазового состояния. В зависимости от температуры нагружения можно выделить три типа различающихся между собой графиков, соответствующих определенным мартенситным (межмартенситным) переходам под влиянием приложенных напряжений при постоянной температуре: $\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ (а), $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ (б) и $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ (в). При полном снятии напряжений в случае (а) восстанавливается γ'_1 -фаза, а в случаях (б) и (в) — исходная β_1 -фаза. Суммарная величина сверхупругой деформации в этом сплаве может достигать 19%.

В сплавах Ti–Ni, Ti–Ni–Me ($Me = \text{Al, Fe, Cu}$ и др.) возможна сверхупругость как за счет перехода $B2 \rightarrow M$, так и при протекании нескольких фазовых переходов, например, $B2 \rightarrow R \rightarrow M$. Тот или иной вид сверхупругости зависит от температуры нагружения, определяющей соответствующее фазовое превращение. На рис. 11 приведены графики «напряжения–деформация» для сплава Ti–49,8 ат.% Ni, отожженного при 673 К в течение 3,6 кс (отжиг необходим

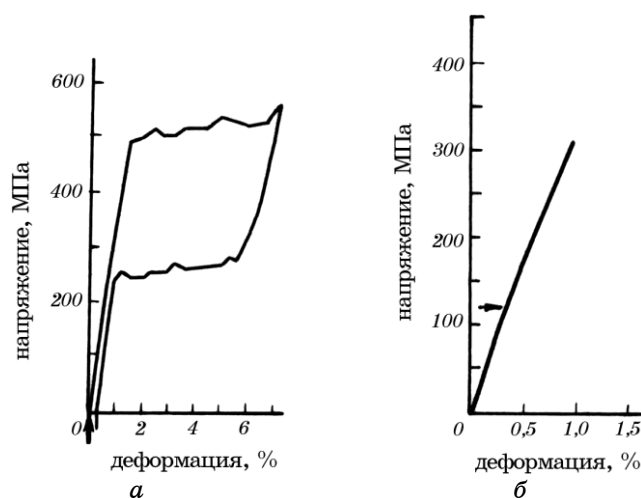


Рис. 11. Графики зависимости «удлинение–напряжение» в сплаве Ti–49,8 ат.% Ni для переходов: а) $B2 \rightarrow M$; б) $B2 \rightarrow R$ [132].

для получения R -фазы): (а) соответствует $B2 \rightarrow M$ -переходу, (б) — $B2 \rightarrow R$ -переходу [132]. Необходимо отметить, что гистерезис по напряжению при сверхупругости, обусловленной $B2 \rightarrow M$ -переходом, достаточно большой, а при $B2 \rightarrow R$ -переходе практически отсутствует.

Сверхпластичность заключается в повышенной пластичности, обусловленной течением материала за счет направленного образования мартенситной фазы под влиянием приложенных напряжений в интервале МП. Сверхпластичность наблюдается во всех сплавах, в которых происходит МП.

Двухпутевой (двухсторонний, обратимый) ЭПФ (two-shape memory effect) состоит в следующем. За счет предварительной обработки (деформации, старения под нагрузкой и образования выделений вдоль некоторых кристаллографических направлений, задаваемых приложенной нагрузкой, или циклического МП при приложенных напряжениях) создается некоторое распределение стабильных дефектов (дислокаций, частиц) в определенных кристаллографических плоскостях и направлениях исходной фазы, вдоль которых при понижении температуры происходит направленное образование мартенситных кристаллов без приложения внешних напряжений и самопроизвольная деформация по мартенситному механизму, то есть накопление деформации при охлаждении и восстановление при нагреве выше A_k исходных (до превращения) размеров образца, в котором происходит «прямое–обратное»-МП только за счет изменения температуры. В сплавах с термоупругим МП такое накопление деформации и восстановление первоначальных (до превращения) размеров может происходить многократно без существенных изменений температур проявления этого эффекта.

Резиноподобное поведение (ферроупругость) обусловлено переходом одной мартенситной фазы в другую при приложении напряжений в интервале температур существования первой мартенситной фазы или наблюдается при переориентации (передвойнировании) уже возникшего мартенсита под воздействием напряжений.

Высокое демпфирование при МП связано с повышенным рассеянием энергии при движении межфазных границ за счет трения и образования обратимых дефектов.

Причины полного восстановления исходной формы (факторы, влияющие на степень восстановления). Остановимся более подробно на причинах разной степени восстановления исходной формы в различных сплавах при нагреве после мартенситного превращения, протекающего под влиянием приложенных напряжений.

Одно из первых объяснений разной степени восстановления базируется на предположении о том, что необходимым условием для полного восстановления исходной формы является термоупругость мартенситного превращения [133]. Как показывает анализ имею-

щихся экспериментальных результатов, это условие является необязательным. Действительно, в ряде сплавов (Cu–Al–Mn, Ti–Ni, а также в Cu–Sn при определенных условиях (быстром нагреве, отсутствии релаксации напряжений, возникших при МП, в упрочненных выделениями δ -фазы состаренных образцах) МП протекает с небольшим гистерезисом и восстановление формы полное. Однако известно, что в закаленных сплавах Cu–Sn МП не является термоупругим, гистерезис превращения достигает 100°C , а восстановление формы при нагреве при определенных условиях полное. С другой стороны, в сплаве Fe–31 мас.% Ni обнаружили термоупругое МП, протекающее с гистерезисом всего 65°C [134]. Однако восстановление исходной формы в этом сплаве, как и в других сплавах Fe–Ni, частичное [119]. С другой стороны, почти полное восстановление исходной формы при нагреве наблюдали в состаренных сплавах Fe–Ni–Ti(Co), в которых обычно МП протекает с большим гистерезисом, а обратное МП может происходить не путем движения МФГ в обратном (по отношению к прямому МП) направлении, а за счет образования в мартенсите участков исходной фазы и их последующего роста [17, 18]. Таким образом, требование термоупругости для проявления полного восстановления формы не является обязательным.

В ряде работ рассматривали другие предположения, выполнение которых для проявления полного восстановления является обязательным. К таковым относятся: упорядочение в исходной и мартенситной фазах, гексагональный тип решетки мартенсита и двойникование как вид инвариантной (неоднородной) деформации в мартенситной фазе [133]. Однако эти условия выполняются не во всех случаях (и не для всех сплавов) проявления полного восстановления исходной формы. Имеется ряд сплавов, в которых они не соблюдаются. Так, в сплавах CuSn неупорядоченная структура исходной фазы переходит при МП в неупорядоченную структуру образующейся фазы, и, тем не менее, восстановление исходной формы полное. Кроме того, в большинстве сплавов на основе Cu, в которых обычно наблюдается полное восстановление исходной формы, кристаллическая структура мартенситной фазы не является гексагональной.

Из анализа многочисленных случаев восстановления формы следует, что наиболее важным требованием (условием) является возможность аннигиляции дефектов мартенситной фазы, возникших при прямом превращении и обусловленных механизмом МП, при нагреве, то есть полная кристаллографическая обратимость [95, 111]. Таким образом, к виду тонкой структуры мартенситной фазы предъявляются определенные требования. Свойствами полной аннигиляции при обратном МП обладают в ряде материалов тонкие двойники и дефекты упаковки, образовавшиеся при прямом МП. О большой подвижности дефектов, возникающих в высокотемпературной фазе при ее образовании из мартенситной и восстановлении

исходного состояния, свидетельствуют результаты работ [56, 94], в которых было установлено, что в сплавах Cu–Al–Ni необходим перегрев всего на несколько градусов выше A_k для того, чтобы разориентировка появившейся при обратном превращении β_1 -фазы уменьшилась до начального состояния. На сплавах Cu–Al–Ni было также показано, что тонкие двойники в мартенситной фазе аннигилируют при обратном превращении в результате действия самого механизма превращения [133]. Двойникование в мартенсите (γ' -фазе) происходит по плоскостям $\{121\}_{\gamma'}$ и $\{101\}_{\gamma'}$, а в исходной (β_1) фазе — по $\{121\}_{\beta_1}$ [42, 57]. С помощью матрицы соответствия

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_{\beta_1} = \begin{pmatrix} 101 \\ 010 \\ 101 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\gamma'}$$

можно показать, что плоскости $\{121\}_{\gamma'}$ переходят в плоскости $\{110\}_{\beta_1}$, а плоскости $\{101\}_{\gamma'}$ — в $\{100\}_{\beta_1}$, то есть ни одна из плоскостей двойникования в мартенсите не становится плоскостью двойникования в исходной фазе и, таким образом, двойники в β_1 -фазе при обратном превращении не возникают.

В случае образования мартенсита с дефектами упаковки (β_1' -фаза в Cu–Al, Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al) также может происходить полное восстановление исходной формы. При таком механизме превращения в мартенсите возникают частичные дислокации, и не происходит обратимое скольжение полных дислокаций с выходом их на поверхность и образованием ступенек. Было предположено, что пластинка мартенсита окружена петлями частичных дислокаций превращения, расположенных на каждой третьей базисной плоскости [135]. При обратном превращении петли стягиваются и полностью исчезают (аннигилируют). В случае же образования полных дислокаций в мартенсите часть из них может сохраняться при обратном превращении и переходить в исходную фазу, что приведет к необратимой деформации и не полному восстановлению исходной формы и состояния матричной фазы.

Важная роль вида тонкой структуры мартенсита в степени восстановления исходной формы при нагреве была продемонстрирована на примере сплавов Fe–Ni с содержанием 20–33 мас.% Ni [119]. В этих сплавах изменение концентрации никеля оказывает значительное влияние не только на положение интервалов МП, но и на морфологические особенности и тонкую структуру образующегося при охлаждении или под влиянием внешних напряжений мартенсита. При содержании 20 и 25 мас.% Ni мартенситная (α) фаза состоит из вытянутых ячеек (фрагментов, лент) с высокой плотностью дислокаций. Тонкие двойники в мартенсите (при одновременном существовании дислокационной субструктуры) начинают появ-

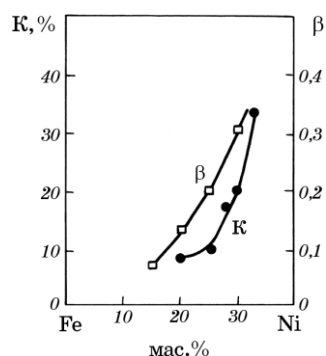


Рис. 12. График зависимости степени восстановления формы (K) и вероятности двойниковых дефектов (β) от концентрации Ni в сплавах Fe–Ni [119].

ляться только при концентрации более 25 мас.% Ni и при росте содержания Ni доля мартенсита с двойниками увеличивается. Одновременно изменяется морфология мартенсита от речного (тонких пластин и их пачек) к широким пластинам, линзам и игольчатым кристаллам. Наибольшая плотность тонких двойников обнаружена в сплаве с 33 мас.% Ni. Однако и в этом сплаве двойники не занимают всю область мартенситного кристалла: в участках вблизи границ наблюдается высокая плотность дислокаций. Субструктура мартенситных кристаллов, образовавшихся под влиянием приложенных напряжений (ниже предела текучести), практически не изменяется по сравнению с мартенситом, возникшим при охлаждении. Проведенные исследования показали, что при изменении вида тонкой структуры мартенсита от дислокационной к почти двойниковой степень восстановления исходной формы в сплавах Fe–Ni (рис. 12) увеличивается в три раза [119]. Зависимости степени восстановления (K) и вероятности двойниковых дефектов (β) в мартенсите этих сплавов хорошо коррелируют друг с другом. Как степень восстановления, так и указанная вероятность достаточно резко растут с увеличением концентрации никеля.

Еще одна причина не полного восстановления исходной формы в сплавах железа обусловлена протекающими уже в процессе превращения процессами релаксации напряжений, обусловленных МП. В сплавах Fe–Ni с концентрацией (20–25) мас.% Ni температура начала прямого превращения лежит выше 100°C, а обратного — превышает 450°C. Поэтому в этих сплавах уже в процессе прямого МП могут протекать значительные релаксационные процессы и упругая энергия, возникающая при превращении, рассеивается при образовании, перемещении и взаимодействии дислокаций, расположенных в разных (пересекающихся) плоскостях скольжения. О большей релаксации в сплавах с меньшим содержанием ни-

келя свидетельствуют и результаты калориметрических исследований [136]. При МП в сплавах Н29, Н31 и Н32 тепловые эффекты составляли 2,92, 1,21 и 0,48 кДж/моль, соответственно (при учете поправки на количество остаточного аустенита). Расчетные величины энтальпий $\Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha}$ для сплавов Н32 и Н29 — 5,07 и 5,45 кДж/моль, соответственно, что значительно выше экспериментально полученных значений. Такое различие экспериментальных и расчетных величин связано с тем, что в процессе превращения в мартенсите запасается часть энергии, связанная с дефектами, поверхностями раздела фаз и тонких двойников, а часть энергии рассеивается (релаксирует). В случае двойниковой тонкой структуры мартенситных кристаллов запасаемая энергия больше, а релаксируемая часть меньше. Запасаемая энергия оказывает значительное влияние на процессы (полноту) обратного мартенситного превращения и, естественно, на восстановление исходной формы при нагреве.

В мартенсите сплава Fe–31,2 мас.% Ni были обнаружены дислокации двух систем скольжения [137]. В первой системе вектор Бюргерса дислокаций совпадает с направлением сдвига двойников превращения в средней части мартенситного кристалла и, по-видимому, испускается ими. Дислокации второй системы обнаружены вблизи межфазной границы кристалла и могли возникнуть за счет релаксационных процессов на границе аустенит–мартенсит. В процессе превращения происходит перестройка дислокационной субструктуры. Особенно интенсивно она протекает в сплавах с высокой мартенситной точкой за счет поперечного скольжения, в результате которого возникают малоподвижные сидячие дислокации.

Если путем специальной термообработки создать состояние, при котором происходит сохранение упругой энергии (напряжений), возникающей при прямом МП, то можно значительно сократить гистерезис превращения, подавить (или уменьшить) процессы релаксации и добиться значительного повышения степени восстановления накопленной при прямом МП деформации [87]. Например, в сплаве Fe–32,8 мас.% Ni, образцы которого очень медленно охлаждали с печкой от температуры гомогенизации, в результате предварительной термообработки (термоциклирование в интервале температур $M_n \ll A_n$) удалось значительно сократить гистерезис превращения, а степень восстановления исходной формы достигла 100%; рис. 13.

Таким образом, можно сделать вывод, что не полное (частичное) восстановление исходной формы и состояния в сплавах железо–никель в значительной мере обусловлены релаксацией напряжений и образованием дислокаций в мартенсите при превращении. Уже при прямом МП некоторая часть возникающей упругой энергии рассеивается (например, за счет перемещения дислокаций, их

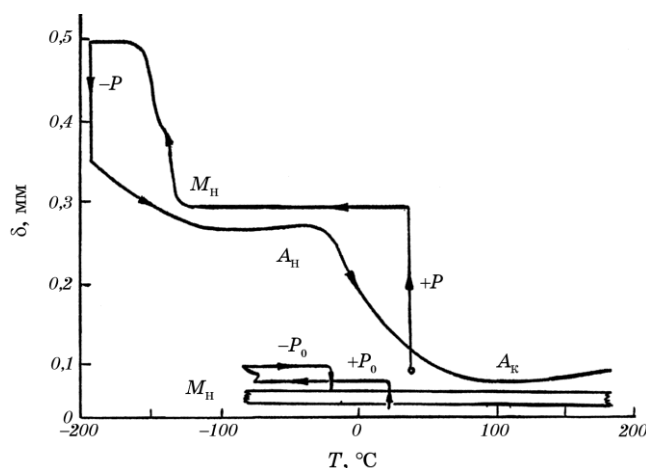


Рис. 13. График зависимости величины накопленной при МП обратимой деформации (прогиба, δ) от температуры для сплава Fe-32,8 мас. % Ni [87].

взаимодействия и образования сидячих дислокаций), а часть энергии сохраняется в кристалле мартенсита, причем, в кристалле с двойниками больше, чем в кристаллах с дислокациями. При нагреве восстанавливается только та часть деформации, которая обусловлена лишь макроскопическим сдвигом при прямом МП.

Необходимо также отметить различие в морфологии кристаллов мартенсита и их различного сочетания в группы в сплавах с разным характером превращения. В сплавах с термоупругим МП кристаллы растут постепенно, напряжения при их росте также увеличиваются постепенно, а общий уровень этих напряжений уменьшается за счет образования самоаккомодационных групп и не происходит пластическая релаксация. При МП с большим гистерезисом такие самоаккомодационные группы практически не образуются (некоторое их подобие — фермы, молнии в Fe-Ni), превращение протекает очень быстро. Возникающие напряжения достигают существенных значений и могут релаксировать в случае их превышения предела текучести за счет возникновения дислокаций, что приводит к необратимому рассеиванию энергии.

Таким образом, основным условием, определяющим степень восстановления исходной формы, является возможность аннигиляции дефектов мартенсита при обратном переходе. В тех случаях, когда при обратном превращении дефекты полностью аннигилируют в результате мартенситного механизма, происходит полное восстановление исходной формы. Если же часть дефектов при обратном мартенситном превращении переходит в исходную фазу, восстановление формы при нагреве всегда частичное. Этот вывод подтверждается многочисленными экспериментальными результата-

ми, полученными на сплавах с различным типом МП.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ С НЕОБЫЧНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, ОБУСЛОВЛЕННЫМИ МП

Сплавы с описанными выше необычными явлениями и свойствами (особенно ЭПФ и сверхупругость), обусловленными протеканием МП под влиянием напряжений, приложенных в определенных температурных интервалах, находят широкое применение в различных областях техники и медицины.

Перед описанием самых ярких применений необходимо кратко остановиться на наиболее широко используемых сплавах.

Для многих практических применений в большинстве случаев используют сплавы, в которых протекают термоупругие МП. Это связано с тем, что только в этих материалах наблюдается полная обратимость и восстановление исходного состояния и размеров и только такие свойства необходимы при различных применениях в технике и медицине. Среди таких сплавов широко используют сплавы на основе меди (Cu–Al–Mn, Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Al) и эквиа-томные или легированные Cr, Al, Fe, Cu сплавы Ti–Ni. В последние годы прилагаются значительные усилия для улучшения свойств (параметров превращения и степени восстановления) сплавов на основе Fe, особенно легированных Si, Ni, Cr сплавов Fe–Mn из-за их относительной дешевизны. Сплавы на основе Cu и Ti–Ni имеют температуры прямого–обратного-МП в интервале +100––150°C. Этот температурный интервал ограничивает область применения сплавов с ЭПФ и сверхупругостью. Часто необходимы сплавы, в которых указанные выше свойства проявляются при повышенных температурах (выше 400°C). В ряде работ для этих целей были предложены сплавы (квазибинарные интерметаллиды) на основе Zr [138, 139]. Такие сплавы, несмотря на достаточно высокую стоимость, все же могут находить достаточно широкое применение в связи с тем, что их использование возможно при таких температурах (до 1000 К), где другие материалы практически не работоспособны, и в то же время они имеют достаточно высокий коэффициент восстановления исходной формы.

Соединение типа Cryofit применяется для соединения двух труб. С этой целью используется полый цилиндр (муфта), изготовленный из сплава, в котором проявляется эффект памяти формы. Муфту соответствующего размера охлаждают до температуры начала МП (M_n) и при ее раздаче (нагрузении) протекает МП, сопровождающееся увеличением размеров (диаметра) муфты. В муфту вводят концы труб, которые необходимо соединить, и нагревают выше температуры конца обратного МП (A_k). При отогреве за счет обратного МП диаметр муфты уменьшается и происходит жесткое соединение труб. Необхо-

димым условием для получения такого соединения является практическое отсутствие расширения труб при их охлаждении до M_n . Наиболее часто для изготовления муфт используются сплавы Ti–Ni. Муфты из таких сплавов позволяют многократное использование, что бывает необходимым, например, при замене вышедшего из строя (например, в связи с образованием трещин) участка трубы. Для одноразового использования возможно применение муфт из сплавов, например, Fe–Ni, являющихся более дешевыми, чем Ti–Ni, и более технологичными (проще в изготовлении).

Муфты из сплавов с памятью формы наиболее часто используют в гидравлических трубопроводах самолетов, кораблей и др.

Соединение типа Cryoson применяется для электрического контакта, который состоит из штекера и соответствующего гнезда. Гнездо выполняется из частично разрезанной (на определенную длину) трубки с немного разведенными концами, на которую при комнатной температуре (выше A_k) надевается кольцо из сплава с ЭПФ (наиболее часто применяют сплав Ti–Ni). После охлаждения сборки (гнезда) ниже M_k отверстие в гнезде расширяется и можно ввести штекер соответствующего диаметра. При нагреве выше A_k диаметр кольца уменьшается за счет протекания обратного МП, штекер плотно обхватывается гнездом и происходит хороший электрический контакт. При использовании таких соединений важным моментом является необходимость того, чтобы температура эксплуатации была выше A_k . Описанное соединение имеет ряд преимуществ: контакт не допускает проникновения газов, обладает высокой прочностью, стабильным электросопротивлением, виброустойчив; штекер при необходимости легко удаляется из гнезда (при охлаждении ниже M_k).

Терморегуляторы (термореле). Элементы из сплавов с ЭПФ используются в различного рода терморегуляторах вместо обычно применяемых элементов из биметаллов, что существенно повышает их эффективность: более высокую точность температуры срабатывания, надежность, простоту в изготовлении, дешевизну.

Демпфирующие приспособления наиболее часто применяются для поглощения шума в различного рода вибрационных механизмах. Как правило, используются сплавы Ti–Ni и Cu–Al–Ni. Действие приспособлений основано на высокой подвижности межфазных (мартенсит — исходная фаза) границ при изменении внешних условий (температуры, величины напряжений в соответствующем температурном интервале, M_n – M_k).

Применение в медицине. Используются сплавы на основе Ti–Ni.

- а) **Приспособления (стержни) из сплавов с ЭПФ для лечения сколиоза.** Деформацией с помощью специальных штампов стержням задается определенная форма (один, два изгиба) при температуре в интервале M_n – M_k . Затем этот стержень крепится на

позвоночнике и при нагреве на несколько градусов выше A_k за счет обратного МП происходит распрямление стержня и растяжение искривленного позвоночника.

- б) **Соединение поломанных костей.** Стержни с разрезанными концами, разведенными при температуре выше A_k , которая должна быть ниже температуры человеческого тела, охлаждаются под нагрузкой ниже M_k . Происходит выравнивание стержня (его концов), после чего их соединяют две части поломанной кости. При нагреве (принятии температуры тела) разрезанные концы стержня изгибаются (принимают заданную до охлаждения форму) и происходит прочное соединение этих двух частей поломанной кости.
- в) **Использование в хирургии сердца.** Изготовление стентов в виде пружинок соответствующего диаметра для расширения кровеносных сосудов, просвет в которых уменьшился за счет отложения солей на их стенках. Изготовленная при температуре выше A_k (но ниже температуры человеческого тела) пружинка соответствующего диаметра охлаждается, растягивается и затем вводится в соответствующее место кровеносного сосуда. При принятии температуры тела диаметр пружинки увеличивается и происходит расширение просвета сосуда.
- г) **Использование в стоматологии.** Пластинки специальной формы (из сплавов Ti–Ni с памятью формы) применяются для выправления неправильного расположения зубов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активные исследования механизма и кинетики мартенситных превращений продолжаются уже более 60 лет. Огромное влияние на развитие этих исследований оказала опубликованная в 1948 г. основополагающая работа Г. В. Курдюмова [12], в которой он предложил теперь уже всемирно известную теорию таких фазовых переходов. В этой фундаментальной работе изложены основные положения о мартенситном превращении как бездиффузионном превращении, протекающем путем зарождения и последующего роста кристаллов новой (мартенситной) фазы. В процессе превращения происходят смещения атомов на расстояния, не превышающие межатомные, а между исходной и образующейся фазами сохраняется строгое ориентационное соотношение. Огромным достоинством и преимуществом предложенной теории оказалось не только возможность правильно описать и понять все известные особенности МП в различных металлах и сплавах, но и предсказать такие новые типы МП, как термоупругое и изотермическое МП. Эти предсказания были блестяще подтверждены проведенными экспериментальными исследованиями, в которых было установлено термо-

упругое превращение в сплавах Cu–Al–Ni и изотермическое — в сплавах Fe–Ni–Mn [14, 141]. Впоследствии изотермическое МП было также обнаружено и в некоторых сплавах на основе меди [19].

Особенно важным как с научной, так и с практической точки зрения оказалось обнаружение термоупругого мартенситного превращения не только на сплавах Cu–Al–Ni, но и на большом количестве сплавов, среди которых в первую очередь необходимо назвать Au–Cd, Cu–Al–Mn, Cu–Al–Zn и Ti–Ni. Именно на сплавах Ti–Ni установлена возможность полностью обратимой деформации, обусловленной образованием мартенсита под влиянием внешних напряжений и восстановлением исходных размеров при нагреве. Авторы этих работ дали такому явлению громкое название «**эффект памяти формы**» (shape memory effect). Следует, однако, отметить, что полностью обратимую деформацию, обусловленную МП, наблюдали существенно раньше на монокристаллах сплава Au–Cd и на поликристаллических образцах сплава Cu–Al–Ni. Эти исследования в значительной мере повлияли на направленность последующих исследований механизма и кинетики МП. И хотя основной механизм, обуславливающий эффект памяти формы (ЭПФ), был ясен практически с самого начала, интерес к исследованию особенностей мартенситных превращений значительно повысился и началось интенсивное изучение различных аспектов МП в ряде металлов и сплавов. Среди основных направлений необходимо назвать исследование кинетики превращения, структурных особенностей мартенситных и исходных фаз (морфологических особенностей и тонкой структуры кристаллов мартенсита), кристаллографических характеристик новой фазы, возможного практического применения ЭПФ. Эти исследования привели к обнаружению и установлению основных закономерностей таких новых эффектов, обусловленных МП, как сверхупругость, сверхпластичность и некоторых других.

На основании проведенных исследований было показано, что огромную и, может быть, определяющую роль в восстановлении исходной формы и состояния, играют тонкая структура кристаллов мартенсита, возникновение которой обусловлено самим механизмом МП, и протекающие (или отсутствующие) при превращении и после его завершения процессы релаксации. Было установлено, что только в случае кристаллографической обратимости дефектов, образующихся в мартенсите при прямом превращении, возможно и действительно происходит полное (100%) восстановление исходной формы. В то же время, в случае возникновения в мартенсите таких дефектов как дислокации (их скопления, комбинаций с другими видами дефектов) восстановление исходной формы всегда частичное. Важным фактором, выполнение которого необходимо для наблюдения полного восстановления исходной формы, является сохранение возникающей при МП упругой энергии и отсутствие про-

цессов релаксации.

Суммарная, обусловленная МП, обратимая деформация (вместе со сверхупругой) в некоторых сплавах (например, Cu–Al–Ni) может достигать 25–28%.

И последнее, что необходимо отметить, это достаточно широкое использование обнаруженных явлений и свойств (ЭПФ и сверхупругости), обусловленных обратимыми мартенситными превращениями, в различных областях науки, техники и медицины.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R.C. Wiley, *J. Appl. Phys.*, **34**: 1475 (1963).
2. J. A. Zijderfeld, R. G. de Lange, and C. A. Verbraak, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **63**: 885 (1966).
3. R. G. de Lange and J.A. Zijderfeld, *J. Appl. Phys.*, **39**: 2195 (1968).
4. F. E. Wang, W. J. Buehler, and S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.*, **36**: 3232 (1965).
5. L. C. Chang and T. A. Read, *Trans. AIME*, **191**: 47 (1951).
6. M. W. Burkart and T. A. Read, *Trans. AIME*, **197**: 1516 (1953).
7. Z. S. Basinski and J. W. Christian, *Acta Met.*, **2**: 101 (1954).
8. E. Hornbogen and Z. Wassermann, *Z. Metallk.*, **47**: 427 (1956).
9. H. K. Birnbaum and T. A. Read, *Trans. AIME*, **218**: 662 (1960).
10. И. А. Арбузова, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **17**: 390 (1964).
11. Г. В. Курдюмов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **2**: 271 (1936).
12. Г. В. Курдюмов, *ЖТФ*, **18**: 999 (1948).
13. Г. В. Курдюмов, О. П. Максимова, *ДАН СССР*, **61**: 83 (1948).
14. Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ЖТФ*, **19**: 761 (1949).
15. G. B. Olson and M. Cohen, *Scr. Met.*, **9**: 1247 (1975).
16. R. Sinclair and H. A. Mohamed, *Acta Met.*, **26**: 623 (1978).
17. Ю. Н. Коваль, В. В. Кокорин, *Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов* (Москва: Наука: 1976), с. 140.
18. Н. Н. Ганжула, Ю. Н. Коваль, В. В. Кокорин, *ФММ*, **47**: 881 (1979).
19. В. А. Лободюк, *Фазовые превращения мартенситного типа* (Киев: Наукова думка: 1993), с. 140.
20. В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин, *УФН*, **175**: 745 (2005).
21. X. Варлимонт, Л. Дилей, *Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра, золота* (Москва: Наука: 1980).
22. M. J. Duggin and W. A. Rachinger, *Acta Met.*, **12**: 529 (1964).
23. И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Качур, *Никелид титана и другие сплавы с «эффектом памяти»* (Москва: Наука: 1977).
24. S. P. Gupta, A. Johnson, and K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng.*, **11**: 29 (1973).
25. G. D. Sandrock, A. J. Perkins, and R. F. Hehemann, *Met. Trans.*, **2**: 2769 (1971).
26. C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman, *Phil. Mag. A*, **47**: 9 (1983).
27. N. P. Allen and C. C. Earley, *J. Iron and Steel Inst.*, **166**: 281 (1950).
28. L. Rang, D. Pin, Y. Li, and C. Shi, *Acta Met. Sin.*, **31**: A399 (1995).
29. И. Н. Богачев, В. Ф. Еголаев, *Структура и свойства железомарганцевых сплавов* (Москва: Металлургия: 1973).
30. R. L. Grunes, C. D'Antonio, and K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng.*, **9**: 1 (1972).

31. Л. С. Малинов, *Мартенситные превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наукова думка: 1979), с. 104.
32. E. C. Bain, *Trans. AIME*, **70**: 25 (1924).
33. G. Kurdjumov and G. Sachs, *Z. Phys.*, **64**: 325 (1930).
34. A. B. Greninger and A. R. Troino, *Trans. AIME*, **140**: 307 (1940).
35. Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **23**: 638 (1934–1935).
36. W. Burgers, *Physika*, **1**: 361 (1934).
37. A. J. J. Ginneken and W. Burgers, *Acta Cryst.*, **5**: 548 (1952).
38. Г. Курдюмов, В. Мирецкий, Т. Стеллецкая, *ЖТФ*, **VIII**: 1959 (1938).
39. A. B. Greninger and A. R. Troino, *Trans. AIME*, **185**: 590 (1949).
40. Г. В. Курдюмов, В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *Кристаллография*, **6**: 210 (1961).
41. H. Tas, L. Delaey, and A. Deruyttere, *Met. Trans.*, **4**: 2833 (1973).
42. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **33**: 339 (1972).
43. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **30**: 1082 (1970).
44. S. P. Gupta, A. A. Johnson, and K. Mukherjee, *Mater. Sci. Eng.*, **11**: 43 (1973).
45. S. P. Gupta and A. A. Johnson, *Trans. JIM*, **14**: 292 (1973).
46. S. R. Zijlstra, J. Beijer, and J. A. Klostermann, *J. Mater. Sci.*, **9**: 145 (1974).
47. H. A. Mohamed and J. Washburn, *J. Mater. Sci.*, **12**: 469 (1977).
48. S. Miyazaki, K. Otsuka, and C. M. Wayman, *Acta Met.*, **37**: 1837 (1989).
49. W. S. Owen, E. A. Wilson, and T. Bell, *High-strength materials* (New York–London: J. Willey Interscience: 1965), p. 167.
50. R. P. Reed, *Acta Met.*, **15**: 1287 (1967).
51. P. M. Kelly and J. Nutting, *Acta Met.*, **9**: 980 (1961).
52. R. P. Reed, *Acta Met.*, **10**: 865 (1962).
53. P. M. Kelly, *Acta Met.*, **13**: 635 (1965).
54. J. F. Bredis and L. Kaufman, *Met. Trans.*, **2**: 2359 (1971).
55. B. P. J. Sandvik and C. M. Wayman, *Met. Trans. A*, **14A**: 809 (1983).
56. В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **18**: 409 (1964).
57. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **33**: 137 (1971).
58. К. Шимизу, К. Оцука, *Эффект памяти формы в сплавах* (Москва: Металлургия: 1979), с. 60.
59. A. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, **31**: 136 (1971).
60. G. R. Speich and P. R. Swann, *JISI*, **203**: 480 (1965).
61. В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, Н. П. Федас, *Металлофизика*, № **27**: 113 (1970).
62. S. Shapiro and G. Krauss, *Trans. AIME*, **239**: 1408 (1967).
63. P. Pahluta, L. Hyspecka, and K. Mazanec, *Microscopie Electron. Paris*, **2**: 499 (1970).
64. G. Krauss, *Acta Met.*, **11**: 499 (1963).
65. A. B. Greninger and V. G. Mooradian, *Trans. AIME*, **128**: 337 (1938).
66. И. А. Арбузова, Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **11**: 263 (1961).
67. K. Oishi and L. C. Brown, *Met. Trans.*, **2**: 1971 (1971).
68. В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **153**: 807 (1963).
69. В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **18**: 573 (1964).
70. А. Л. Купорев, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **32**: 1322 (1971).
71. K. Otsuka and K. Shimizu, *Phil. Mag.*, **24**: 481 (1971).
72. K. Otsuka, T. Nakamura, and K. Shimizu, *Trans. JIM*, **15**: 200 (1974).
73. K. Otsuka, T. Nakamura, and K. Shimizu, *Trans. JIM*, **15**: 211 (1974).
74. K. Otsuka, K. Nakai, and K. Shimizu, *Scr. Met.*, **8**: 913 (1974).

75. C. Rodriguez and L. C. Brown, *Met. Trans. A*, **A7**: 265 (1976).
76. K. Otsuka, H. Sakamoto, and K. Shimizu, *Scr. Met.*, **9**: 491 (1975).
77. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, *УФЖ*, **23**: 1661 (1978).
78. K. Otsuka, H. Sakamoto, and K. Shimizu, *Scr. Met.*, **10**: 983 (1976).
79. В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **233**: 345 (1977).
80. В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **237**: 1349 (1977).
81. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, № 63: 55 (1976).
82. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **37**: 198 (1974).
83. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, № 67: 27 (1977).
84. J. Perkins, *Phil. Mag.*, **30**: 379 (1974).
85. H. Tas, L. Delaey, and A. Deruyttere, *J. Less-Common Metals*, **28**: 141 (1972).
86. K. Adachi and J. Perkins, *Met. Trans. A*, **17A**: 945 (1986).
87. Ю. Н. Коваль, *УФМ*, **6**: 171 (2005).
88. Ю. Н. Коваль, В. В. Немошкаленко, *О природе мартенситных превращений* (Киев: 1998) (Препр. ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, № 1).
89. В. А. Лободюк, Н. П. Федас, Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, № 30: 49 (1970).
90. R. T. Read, *Phil. Mag.*, **15**: 1051 (1967).
91. P. C. Rowlands and E. O. Fearon, *Trans. AIME*, **242**: 1559 (1968).
92. F. W. Shaller and D. J. Schametz, *Acta Met.*, **11**: 1193 (1963).
93. М. И. Спасский, Л. М. Утевский, Ф. Р. Хашимов, *ФММ*, **20**: 614 (1965).
94. В. А. Лободюк, *Изучение субструктуры кристаллов и кристаллографических характеристик при мартенситных превращениях в сплавах на основе меди* (Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук) (Киев: 1964).
95. В. А. Лободюк, *Эффект памяти формы и тонкая структура мартенсита* (Киев: Общество «Знание» Украинской ССР. Металлургия: 1980).
96. В. А. Лободюк, *ФММ*, **96**: 46 (2003).
97. G. Baro and H. Gleiter, *Acta Met.*, **22**: 141 (1974).
98. J. Perkins, *Phil. Mag.*, **30**: 379 (1974).
99. V. A. Lobodyuk, *Met. Phys. Adv. Techn.*, **18**: 201 (1999).
100. В. А. Лободюк, В. К. Ткачук, Л. Г. Хандрос, *Укр. физ. журн.*, **22**: 460 (1977).
101. G. Baro and H. Gleiter, *Acta Met.*, **21**: 1405 (1973).
102. A. M. Condo and F. C. Lovey, *Scr. Mater.*, **45**: 669 (2001).
103. S. Kajiwara and T. Kikuchi, *Acta Met.*, **30**: 589 (1982).
104. S. Chakravorty and C. M. Wayman, *Acta Met.*, **25**: 989 (1977).
105. R. Sinclair and H. A. Mohamed, *Acta Met.*, **26**: 623 (1978).
106. F. C. Lovey, G. Van Tendeloo, and G. Van Landuyt, *Scr. Met.*, **21**: 1627 (1987).
107. J. M. Penisson and G. Regheere, *Mater. Sci. and Eng.*, **A107**: 199 (1989).
108. K. Adachi and J. Perkins, *Metallurg. Trans.*, **16A**: 1551 (1985).
109. В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *Металлофизика*, № 17: 170 (1963).
110. J. W. Howe, *Proceeding ICOMAT-92* (1992), p. 185.
111. В. А. Лободюк, *Влияние внешних воздействий на формирование тонкой структуры кристаллов мартенсита и ее связь с эффектом памяти формы* (Диссертация на соискание доктора техн. наук) (Киев: 1982).
112. В. В. Мартынов, Г. П. Мартынова, Л. Г. Хандрос, *Фазовые превращения при деформации CuAl сплавов* (Киев: 1984) (Препр. ИМФ АН УССР).
113. И. А. Арбузова, Ю. Н. Коваль, В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **35**: 1278 (1973).
114. C. M. Wayman and K. Shimizu, *J. Mater. Sci.*, **6**: 175 (1972).
115. В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **39**: 1037 (1975).

116. C. M. Wayman, *Scr. Met.*, **5**: 489 (1971).
117. Ю. Н. Коваль, В. И. Коломыцев, В. А. Лободюк, В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *Мартенситные превращения в металлах и сплавах* (Киев: Наукова думка: 1979), с. 145.
118. В. М. Ермаков, В. И. Коломыцев, В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *Состояние высокотемпературной фазы и эффект памяти формы в сплавах титан-никель* (Киев: 1980) (Препр. ИМФ АН УССР, № 9.8).
119. В. И. Коломыцев, В. А. Лободюк, Л. Г. Хандрос, *УФЖ*, **24**: 348 (1979).
120. C. M. Wayman, T. Cornelis, and K. Shimizu, *Scr. Met.*, **6**: 115 (1978).
121. K. Mukherjee, F. Millilo, and H. Chandrasekaran, *Mater. Sci. Eng.*, **14**: 143 (1974).
122. V. I. Kolomytsev, V. A. Lobodyuk, and L. G. Khandros, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **50**: K127 (1978).
123. V. I. Kolomytsev, V. A. Lobodyuk, and L. G. Khandros, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **65**: 87 (1981).
124. A. Nagasawa, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **8**: 531 (1971).
125. И. А. Арбузова, Ю. Н. Коваль, В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *ДАН СССР*, **206**: 841 (1972).
126. О. П. Грищенко, В. А. Лободюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**: 66 (2000).
127. И. А. Арбузова, Ю. Н. Коваль, В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос, *ФММ*, **37**: 1103 (1974).
128. A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji, and T. Mori, *Acta Met.*, **32**: 539 (1984).
129. J. Zhang, F. Yin, R. Wang, N. Gu, and X. Song, *Shape Memory Materials-94—Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Materials 94* (Eds. H. Chu and H. Tu) (International Academic Publishers: 1994).
130. K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto, and K. Shimizu, *Acta Met.*, **24**: 207 (1976).
131. K. Otsuka, H. Sakamoto, and K. Shimizu, *Acta Met.*, **27**: 585 (1979).
132. S. Miyazaki and K. Otsuka, *Met. Trans.*, **17A**: 53 (1986).
133. K. Otsuka, *Jap. J. Appl. Phys.*, **10**: 571 (1971).
134. S. S. Hsu and J. H. Chen, *Scr. Met.*, **13**: 781 (1979).
135. K. Otsuka and C. M. Wayman, *Scr. Met.*, **9**: 1017 (1975).
136. Л. Я. Винников, И. Я. Георгиева, Л. Г. Майстренко и др., *Металлофизика*, вып. **32**: 24 (1974).
137. K. F. Hale and M. H. Brown, *Proc. Roy. Soc. A.*, **310**: 479 (1969).
138. Yu. N. Koval, G. S. Firstov, J. Van Humbeeck, L. Delaey, and W. Y. Jang, *J. Physique IV*, **5**: 1103 (1995).
139. G. S. Firstov, Yu. N. Koval, and J. Van Humbeeck, *J. Physique IV*, **7**: 549 (1997).