

PACS: 05.70.Fh, 62.20.Dc, 81.30.Kf, 83.10.Tv

А.А. Косогор, В.А. Львов

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СПЛАВА Ti–Ni ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
пр. Глушкова, 2, г. Киев, 03022, Украина

*В рамках теории фазовых переходов Ландау исследовано влияние гидростатического давления на фазовый переход охлаждаемого сплава Ti–Ni из кубической фазы в ромбоэдрическую. Показано, что давление величиной в 1 GPa повышает деформацию сплава, характеризующую фазовый переход, на 20%, а температуру фазового перехода – на 4 К. При приложении давления упругий модуль сдвига кубической фазы уменьшается, а ромбоэдрической – увеличивается. Все полученные результаты указывают на стабилизацию ромбоэдрической фазы давлением.*

**Ключевые слова:** гидростатическое давление, мартенситное превращение, модуль упругости

### Введение

Целому ряду металлических сплавов присущи сверхупругость и память формы (см., напр., [1]). Эти свойства обусловлены тем, что при охлаждении таких сплавов наблюдаются мартенситные превращения (МП), т.е. фазовые переходы первого рода, сопровождающиеся спонтанной деформацией кристаллической решетки. Особое значение придается сплавам Ti–Ni ввиду их использования в медицине и инженерии [1]. При охлаждении сплава Ti–Ni до температур ниже 300 К в нем происходит МП аустенитной (кубической) фазы B2 в мартенситную (ромбоэдрическую) R-фазу [2]. Спонтанная деформация этого МП достаточно мала (~ 1%), что позволяет описывать его в рамках теории фазовых переходов Ландау, считая параметром порядка компоненты тензора деформации.

### Ферроэластическая модель мартенситного фазового перехода

С точки зрения теории фазовых переходов МП представляет собой ферроэластический фазовый переход, сопровождающийся спонтанной деформацией сдвигового типа (см. работу [3] и ссылки в ней). Рассмотрим кубическую кристаллическую решетку с осями симметрии четвертого порядка, направленными вдоль координатных осей. Сдвиговая деформация решетки, понижающая ее симметрию от кубической до ромбоэдрической, характеризуется

недиагональными компонентами тензора деформаций  $\varepsilon_{zy} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{xy} \equiv \varepsilon$ , а фазовый переход  $B2 \rightarrow R$  описывается путем минимизации потенциал Гиббса, разложенного в ряд по степеням величины  $\varepsilon$ . Разложение представляется в виде

$$G = \frac{1}{2}c_1u^2 + 6C_{44}\varepsilon^2 + \frac{3}{2}a_3u\varepsilon^2 + a_5\varepsilon^3 + \frac{3}{4}b\varepsilon^4 + b_8u\varepsilon^3 - 3Pu, \quad (1)$$

где величина  $3u = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  представляет собой относительное изменение объема кристалла;  $c_1 \equiv 9B$  – модуль всестороннего сжатия;  $C_{44}$  – модуль сдвига кубической фазы; коэффициенты  $a_3$ ,  $a_5$ ,  $b_8$  и  $b$  – линейные комбинации упругих модулей второго, третьего и четвертого порядков, введенные в рассмотрение в [3,4];  $P$  – приложенное к кристаллу давление.

Условие  $\partial G/\partial u = 0$  позволяет выразить изменение объема через сдвиговую деформацию и давление:

$$u = -\frac{1}{2c_1}(a_3\varepsilon^2 + 2b_8\varepsilon^3 - 6P). \quad (2)$$

Подставляя найденное выражение в разложение (1), приходим к выводу, что учет гидростатического давления сводится к перенормировке коэффициентов

$$\begin{aligned} C_{44}(T) &\rightarrow C_{44}(T, P) = C_{44}(T) + 3a_3P/c_1, \\ a_5 &\rightarrow a_5(P) = a_5 + 3b_8P/c_1. \end{aligned} \quad (3)$$

Условие  $\partial G/\partial \varepsilon = 0$  приводит к такому уравнению для нахождения равновесной величины сдвиговой деформации:

$$\varepsilon \left[ 12C_{44}(T, P) + 3a_5(P)\varepsilon + 3b\varepsilon^2 \right] = 0. \quad (4)$$

При любой величине давления уравнение (4) имеет тривиальное решение  $\varepsilon = 0$ , поскольку кубическая фаза кристалла сохраняет свою симметрию при всестороннем сжатии. Нетривиальное решение этого уравнения определяет величину сдвиговой деформации, возникающей в ходе МП охлаждаемого под давлением сплава, и имеет вид

$$\varepsilon_0(T, P) = -(a_5(P)/2b) \left( 1 + \sqrt{1 - 4C_{44}(T, P)/c_R} \right), \quad (5)$$

где  $c_R(P) = a_5^2(P)/4b > 0$ . Температура потери устойчивости ромбоэдрической фазы определяется уравнением  $C_{44}(T_1, P) = c_R(P)/4$ , а аустенитной –  $C_{44}(T_2, P) = 0$ .

При наличии сдвигового напряжения  $\sigma$  уравнение (4) принимает вид

$$\varepsilon \left[ 12C_{44}(T, P) + 3a_5(P)\varepsilon + 3b\varepsilon^2 \right] - 6\sigma = 0, \quad (6)$$

а его решение представимо суммой  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \tilde{\varepsilon}$ , где  $\tilde{\varepsilon}$  – обусловленная напряжением добавка к спонтанной деформации  $\varepsilon_0$ . Подставляя суммарную деформацию в уравнение (6) и линеаризуя его по малой величине  $\tilde{\varepsilon}$ , получаем приближенное уравнение  $\sigma = 2C_{e1}(T, P)\tilde{\varepsilon}$ , где

$$C_{el}(T, P) = C_{44}(T, P) + \frac{1}{2}a_5(P)\varepsilon_0(T, P) + \frac{3}{4}b\varepsilon_0^2(T, P). \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что в кубической фазе модуль сдвига  $C_{el}(T, P)$  равен  $C_{44}(T, P)$ , а в мартенситной фазе его величина зависит от величины деформации, возникающей при фазовом переходе. С помощью уравнения (4) исключаем величину  $C_{44}(T, P)$  из выражения (7) и получаем явную связь между сдвиговым модулем ромбоэдрической мартенситной фазы и величиной деформации МП:

$$C_{el}(T, P) = \frac{1}{4}a_5(P)\varepsilon_0(T, P) + \frac{1}{2}b\varepsilon_0^2(T, P). \quad (8)$$

Найденные выше формулы (3), (5) и (8) позволяют решить две задачи, а именно определить величину упругого модуля мартенситной фазы по величине деформации МП (прямая задача) либо восстановить зависимости деформации МП от температуры и давления по известной температурной зависимости модуля сдвига (обратная задача), если известны численные значения параметров модели. Пример решения прямой задачи для МП кубически-тетрагонального типа описан в [5]. Решение обратной задачи приведено ниже для МП типа  $B2 \rightarrow R$ , экспериментально исследованного в [2].

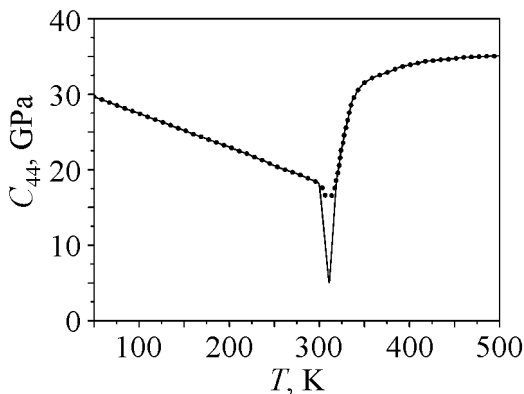
#### Численная оценка параметров модели для сплава Ti–Ni

Из выражения (5) следуют условия  $\varepsilon(T_2) = 2\varepsilon(T_1) = -a_5/b$ , позволяющие выразить коэффициенты разложения (1) через экспериментально измеряемые величины деформации и упругого модуля следующим образом:

$$b = -a_5\varepsilon(T_2) = 16C_{44}(T_1)/\varepsilon^2(T_2). \quad (9)$$

Подстановка соотношений (9) в выражение (8) приводит к условию

$$C_{el}(T_2, P) = 4C_{44}(T_1, P). \quad (10)$$



**Рис. 1.** Экспериментальная температурная зависимость модуля сдвига сплава Ti–Ni (---) и ее аппроксимация (—), использованная для моделирования влияния давления на характеристики МП

Измеренная в [2] температурная зависимость модуля  $C_{44}$  для сплава Ti–Ni показана на рис. 1. Она может быть использована для решения обратной задачи, если доопределить ее в интервале  $T_2 < T < T_1$  так, чтобы выполнялось условие (10). Из эксперимента следует, что  $T_1 = 311$  К,  $T_2 = 300$  К и  $C_{44}(T_2) = 18.2$  GPa. Принимая во внимание найденные из экспериментов значения  $\varepsilon_{[111]} = 2\varepsilon \approx -1\%$  [6] и  $\Delta V/V \approx 0.5 \cdot 10^{-3}$  [4], находим величины  $a_5(0) = 1.45 \cdot 10^4$  GPa,  $b = 2.9 \cdot 10^7$  GPa и  $a_3/c_1 = 4.4$  (подробности см. в [4]).

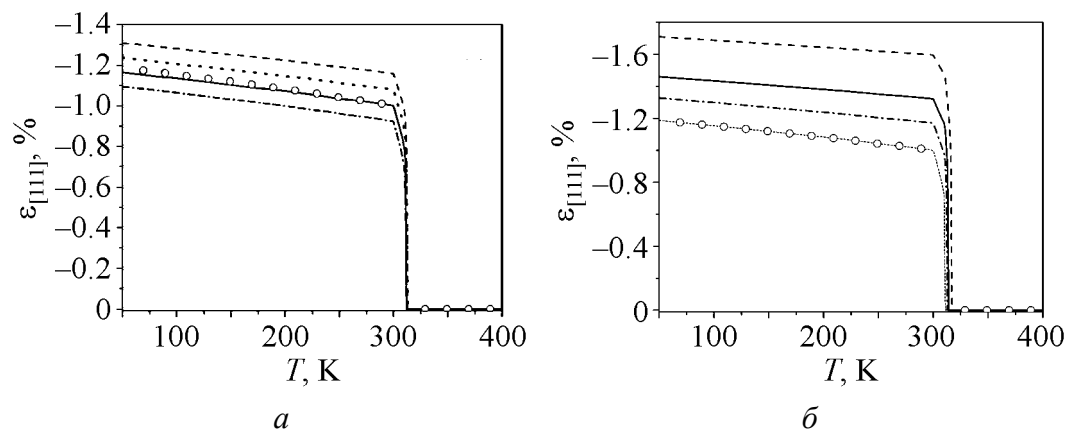
Указанные величины позволяют однозначно описать МП монокристаллического образца под действием одноосной механической нагрузки [5], а задача о МП под гидростатическим давлением оказывается более сложной, поскольку в нее входит неизвестное отношение  $b_8/c_1$ . Можно предположить, что отношения  $a_5/b$  и  $a_3/b_8$  равны по порядку величины. Тогда из (9) следует оценка  $|b_8/c_1| \sim -(a_3/c_1)\varepsilon^{-1}(T_2) \approx 900$ . Влияние давления на МП промоделировано ниже для разных значений отношения  $b_8/c_1$ .

### Влияние гидростатического давления на мартенситное превращение

В основе теории фазовых переходов лежит понятие параметра порядка (ПП), который в данном случае равен деформации  $\varepsilon_{[111]}$ . Поэтому прежде всего опишем влияние давления на величину  $\varepsilon_{[111]}$ , используя в ходе компьютерных расчетов численные значения, полученные выше для сплава Ti–Ni.

При положительных значениях отношения  $X \equiv b_8/c_1$  давление величиной в 1 GPa заметно влияет на температурные зависимости ПП, причем может как повышать, так и понижать абсолютную величину ПП (рис. 2,а). Однако это влияние гораздо сильнее проявляется при отрицательных значениях  $X$  (рис. 2,б). При  $X = -900$  давление, равное 1 GPa, меняет величину ПП приблизительно на 20%, а при  $X = 900$  практически не влияет на эту величину (см. сплошные линии на рис. 2). Этот факт может послужить основой для экспериментального определения знака неизвестного параметра  $X$ .

В реальных экспериментах измеряют обусловленное давлением изменение температуры МП (см., напр., [4]). Эта температура может быть аппроксимирована величиной  $(T_1 + T_2)/2$ , представленной на рис. 3,а. Видно, что для сплава Ti–Ni изменение температуры МП в среднем равно 4 K/GPa.



**Рис. 2.** Температурные зависимости деформации сплава в ходе МП при разных значениях параметра  $X$  (а) и давления (б): а –  $P = 1$  GPa,  $X = 0$  (----), 450 (····), 900 (—), 1350 (— · — ·); б –  $X = -900$ ,  $P = 0.5$  GPa (— · — ·), 1 (—), 2 (----);  $-\circ-$  – величины деформации при  $P = 0$

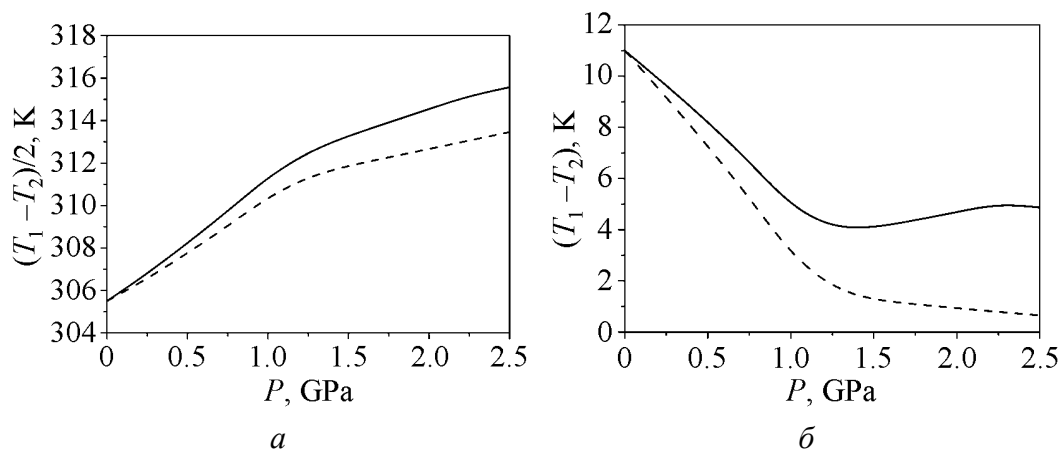


Рис. 3. Зависимости температуры МП (а) и температурного интервала сосуществования фаз (б) от давления: — —  $X = -900$ , ---- —  $X = 900$

Ширина области сосуществования фаз (разность  $T_1 - T_2$  температур начала и конца МП) также зависит от давления, причем при положительном значении  $X$  она монотонно убывает до значений, малых по сравнению с начальным (т.е. измеренным в отсутствие давления). При отрицательном  $X$  ширина температурного интервала МП меняется не столь сильно и притом немонотонно.

Ферроэластическая модель позволяет описать изменение модуля  $C_{44}$  под давлением. Измерение этого модуля в мартенситной фазе представляет собой трудную задачу даже в отсутствие давления. В то же время изменение данного модуля заметно сказывается на температурной зависимости теплоемкости и других тепловых свойствах сплавов, что обуславливает важность расчета функции  $C_{44}(T, P)$ . Результаты расчета приведены на рис. 4, который показывает, что давление чрезвычайно сильно изменяет величину сдвигового модуля при  $X < 0$  и гораздо меньше – при  $X > 0$ . В частности, при  $X < 0$  давление величиной в 2 GPa приводит к увеличению упругого модуля более чем в 2 раза.

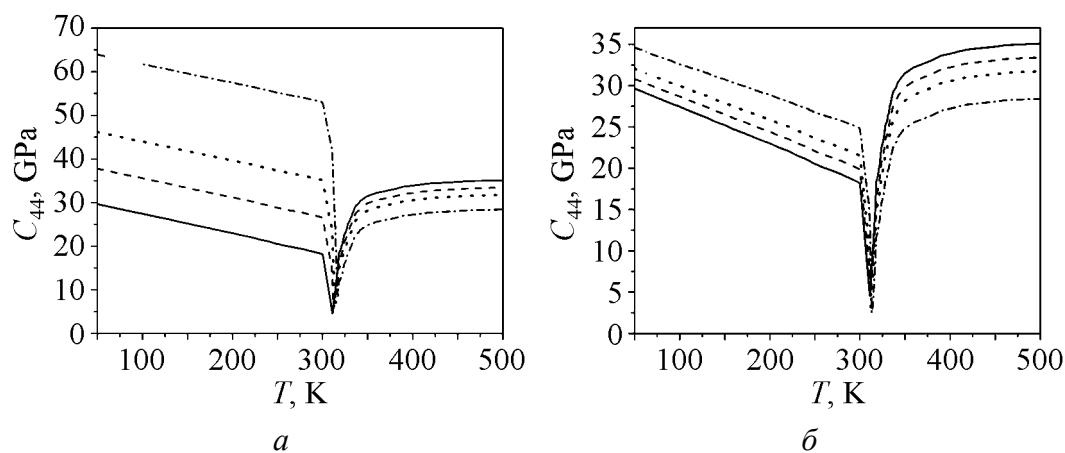


Рис. 4. Температурные зависимости модуля сдвига под влиянием давления  $P$ , GPa: — — 0, ---- — 0.5, ..... — 1, -·-·-· — 2; а —  $X = -900$ , б —  $X = 900$

Приведенные выше теоретические результаты могут быть использованы не только для анализа экспериментов по влиянию на МП приложенного к сплаву давления. Недавно было показано, что процесс старения сплавов влияет на их МП подобно давлению [7], и введено понятие внутреннего давления, возникающего в этом процессе. Выполненный в данной работе теоретический анализ показывает, что поскольку в экспериментах по старению сплавов зафиксированы изменения температуры и спонтанной деформации МП [8], величина внутреннего давления может быть оценена путем сопоставления этих изменений с изменениями, обусловленными гидростатическим сжатием.

1. *S-P. Hannula, O. Söderberg, T. Jämsä, V.K. Lindroos*, Adv. Sci. Technol. **49**, 109 (2006).
2. *T.M. Brill, S. Mittelbach, W. Assmus, M. Müllner and B Lüthi*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 9621 (1991).
3. *E.V. Gomonaj, V.A. L'vov*, Phase Transitions **47**, 9 (1994).
4. *V.A. Chernenko, V.A. L'vov*, Phil. Mag. **A73**, 999 (1996).
5. *V.A. L'vov, N. Glavatska, I. Aaltio, O. Söderberg, I. Glavatskyy, S-P. Hannula*, Acta Mater. **57**, 5605 (2009).
6. *K. Otsuka, X. Ren*, Prog. Mater. Sci. **50**, 511 (2005).
7. *V.A. L'vov, A. Kosogor, O. Söderberg, S-P. Hannula*, Mater. Sci. Forum **635**, 13 (2010).
8. *K. Otsuka, X. Ren*, Mat. Sci. Eng. **A312**, 207 (2001).

*A.O. Kosogor, V.A. L'vov*

## МОДЕЛЮВАННЯ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ СПЛАВУ Ti–Ni ПІД ГІДРОСТАТИЧНИМ ТИСКОМ

В рамках теорії фазових переходів Ландау досліджено вплив гідростатичного тиску на фазовий перехід охолоджуваного сплаву Ti–Ni з кубічної фази до ромбодричної. Показано, що тиск величиною в 1 GPa збільшує деформацію сплаву, що характеризує фазовий перехід, на 20%, а температуру фазового переходу – на 4 К. Під час прикладання тиску пружний модуль зсуву кубічної фази зменшується, а ромбодричної – збільшується. Всі отримані результати вказують на стабілізацію ромбодричної фази тиском.

**Ключові слова:** гідростатичний тиск, мартенситне перетворення, модуль пружності

*A.O. Kosogor, V.A. L'vov*

## MODELING OF MARTENSITIC TRANSFORMATION OF THE Ti–Ni ALLOY UNDER THE HYDROSTATIC PRESSURE

The influence of the hydrostatic pressure on the cubic-to-rhombohedral phase transition of cooled Ti–Ni alloy has been analyzed in the framework of Landau theory. It is shown that the pressure of 1 MPa increases the characteristic phase transition strain by 20% and elevates the phase transition temperature by 4 K. The pressure application decreases the

shear elastic modulus of cubic phase but increases that of rhombohedral phase. All results point to the rhombohedral phase stabilization by pressure.

**Keywords:** hydrostatic pressure, martensitic transformation, elastic modulus

**Fig. 1.** Experimental temperature dependence of shear modulus for Ti–Ni alloy (····) and its approximation (—) used to simulate pressure effect on characteristics of martensitic transformation (MT)

**Fig. 2.** Temperature dependences of alloy strain in the course of MT for different values of parameter  $X$  ( $a$ ) and pressure ( $b$ ):  $a - P = 1$  GPa,  $X = 0$  (----), 450 (····), 900 (—), 1350 (— · — · —);  $b - X = -900$ ,  $P = 0.5$  GPa (— · — · —), 1 (—), 2 (----); —○— — strain value for  $P = 0$

**Fig. 3.** Dependences of MT temperature ( $a$ ) and temperature range for coexistence of phases ( $b$ ) on pressure: — —  $X = -900$ , ---- —  $X = 900$

**Fig. 4.** Temperature dependences of shear modulus under pressure  $P$ , GPa: — — 0, ---- — 0.5, ··· — 1, — · — · — — 2;  $a - X = -900$ ,  $b - X = 900$