

УДК 538.91

ТЕРМОУПРУГОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В НАНОПЛАСТИНАХ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ti–Ni: ЭКСПЕРИМЕНТ, МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. П. В. Лера^a, *, А. И. Карцев^{b, c}, Lv. Shuhui^d, R. Subramani^e, В. В. Коледов^a

^aИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, 125009 Россия

^bВычислительный центр ДВО РАН, Хабаровск, 680000 Россия

^cМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

^dSchool of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022 P. R. China

^eDepartment of Food Processing Technology and Management, PSGR Krishnammal College for Women, Coimbatore, Tamilnadu, 641 004 India

*e-mail: lega_peter@list.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 20.07.2021 г.

Принята к публикации 25.07.2021 г.

Нанопластины на основе сплавов Ti–Ni, проявляющие термоупругий мартенситный переход при критической температуре T_c , были исследованы экспериментально методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что зависимость $T_c(h)$ — сильно убывающая. Существует критическая толщина h_c , при которой переход полностью подавлен. В результате комбинированного моделирования ab initio методами теории функционала плотности и молекулярной динамики было продемонстрировано, что аустенит более стабилен, чем мартенсит в пластинах нанометрового размера. Полностью фазовый переход подавляется в пластине толщиной 10 нм, что хорошо согласуется с экспериментальным значением h_c . Впервые в просвечивающем электронном микроскопе при нагреве и охлаждении продемонстрирован обратимый эффект памяти формы в композитных аморфно-кристаллических образцах Ti_2NiCu при одновременном наблюдении эволюции структуры мартенситных двойников и формы. Исследования проведены на ультратонких образцах клиновидной формы толщиной от 200 до 30 нм, изготовленных в виде композитного биметаллического наноактюатора.

Ключевые слова: молекулярная динамика, теория функционала плотности, размерный эффект, мартенситное превращение, эффект памяти формы, наноактюатор, нанопластина, никелид титана, никелид титана меди, фазовые переходы, энергия образования поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096022020078

ВВЕДЕНИЕ

Важной фундаментальной проблемой физики конденсированного состояния вещества является изучение особенностей физических свойств различных материалов на наноуровне [1, 2]. Большое научное значение для понимания природы фазовых превращений имеют исследования фазовых переходов в образцах нанометровых размеров [3]. Актуальной является нерешенная задача определения физических пределов минимального размера устройства на основе материала с эффектом памяти формы [4]. Для решения этой задачи необходимо изучить проявления термоупругого мартенситного перехода в образцах субмикронных размеров и эффектов деформации микро-

нанообразцов при воздействии температуры и внешних механических напряжений. Задача о критическом размере частицы, в которой проявляется мартенситный переход, близка к классической задаче определения критического размера зародыша при фазовом переходе первого рода [5]. Эксперименты по наблюдению зародышей мартенситной фазы в объемных поликристаллических сплавах с искусственно измельченными зернами показывают, что при уменьшении зерна до 50 нм температура перехода в сплаве снижается по сравнению с объемным образцом, а при дальнейшем уменьшении размера зерна фазовый переход блокируется [6–8]. Однако зерна — это трехмерный объект, а большой научный интерес представляют квазидвумерные объекты, такие

как нанопластины. Например, авторы [9] получили немонотонную зависимость температуры мартенситного превращения от толщины пленки TiNi. Эта зависимость, убывающая вплоть до толщины тонкой пленки 100 нм, а при толщине пленки от 90 до 60 нм температура резко возрастает. Однако исследовали тонкие пленки, осажденные на подложку, и эффект подложки может быть очень сильным.

Также во всем мире ученые изучают мартенситные превращения с помощью компьютерного моделирования — методом молекулярной динамики. Например, в [10, 11] методом молекулярной динамики изучали зависимость размера зерна от температуры мартенситных превращений. В [12, 13] рассматривали размерный эффект микро- и наностолбиков NiTi с эффектом памяти формы. Эксперименты показывают, что эффект памяти формы все еще существует в столбиках диаметром до 200 нм. Эксперименты по размерному эффекту на образцах с эффектом памяти формы в холодном (мартенситном) состоянии проводили *in situ* в камере растрового электронного микроскопа (РЭМ) при помощи наноиндентора. Затем образцы нагревали до температуры 200°C и получали РЭМ-изображения, т.е. само восстановление формы в динамике видно не было, лишь конечный результат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент

Для исследования был использован эквиазимный сплав TiNi в виде тонкой фольги. Температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода использованных в работе образцов составляют соответственно: $M_s = 35^\circ\text{C}$, $M_f = 25^\circ\text{C}$, $A_s = 55^\circ\text{C}$, и $A_f = 65^\circ\text{C}$ (рис 1а). Первоначально образец тонкой фольги утоняли с помощью установки ионного утонения GATAN Model 691 до появления отверстия с клиновидными краями. Далее с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 изучали кристаллическую структуру отдельных участков клиновидной пластины в диапазоне температур 100–400 К по методике, описанной в [14]. На рис. 1б в представлены ПЭМ-изображения одного и того же участка вблизи края образца при комнатной температуре и 100 К. Граница перехода четко видна, и обращает внимание тот факт, что она движется при снижении температуры, приближаясь к краю, т.е. к области минимальной толщины пластины, а вблизи края переход не наступает вообще даже при 100 К. По всему массиву данных был построен график зависимости температуры от толщины пластины TiNi (рис. 1г). Толщина пластины была измерена в ПЭМ методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Данные, полученные для сплава

TiNi, находятся в хорошем согласии с результатами для нанопластин в Ti_2NiCu [14].

Расчет методом теории функционала плотности

Расчет полной энергии электронов и оптимизация кристаллической структуры были проведены при помощи программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [15, 16]. Поскольку общий вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, используются приближения. В настоящей работе было использовано обобщенное градиентное приближение (GGA — generalized gradient approximation). Для данного метода существуют различные удачные параметризации, которые увеличивают точность приближения. Была применена параметризация GGA—PBE (Perdew—Burke—Ernzerhof) [17]. Для расчета электронно-ионных взаимодействий применяли метод присоединенных плоских волн [18] в комбинации с методом псевдопотенциалов. При расчетах полной энергии кубической и ромбической фаз Ti_2NiCu для неприводимой части зоны Бриллюэна использовали разбиения по *K*-точкам методом Монкхорста—Пака и области размером $5 \times 5 \times 5$ и $4 \times 5 \times 5$, и $9 \times 9 \times 9$ и $7 \times 9 \times 7$ для TiNi, а для вычисления энергии образования поверхностей в кубической и ромбической фазах — области размером $4 \times 4 \times 1$ и $5 \times 5 \times 1$ и $6 \times 6 \times 1$ и $5 \times 7 \times 1$ для TiNi. Энергия обрезания плоских волн составила 500 эВ. Были использованы периодические граничные условия. Для вычисления поверхностной энергии в расчетной ячейке была добавлена область вакуума размером 20 Å. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор, пока сходимость по полной энергии системы не становилась меньше 10^{-6} эВ. Критерий сходимости сил для всех атомов составлял 0.05 эВ/Å.

Для вычисления энергии образования поверхности в сплаве TiNi были использованы сечения вдоль кристаллографического направления [001] атомными плоскостями Ni и Ti для кубической фазы, а для моноклинной фазы — по два различных сечения атомными плоскостями Ti и Ni. Энергетически более выгодна поверхность (001) в аустенитной фазе с сечением атомами Ni — энергия образования 1.245 Дж/м². Вдоль направления [110] были использованы сечения атомной плоскостью TiNi как в кубической, так и в моноклинной фазе. Энергетически более выгодна поверхность (110) в аустенитной фазе с сечением атомной плоскостью TiNi — энергия образования 1.392 Дж/м². Вдоль направления [111] для кубической фазы были использованы два различных сечения атомами Ti и Ni, а в моноклинной ячейке — сечения атомной плоскостью TiNi. Энергетически более выгодна поверхность (111) в аустенитной фазе при сечении атомами Ni (энергия образования 1.449 Дж/м²). Вдоль направления [122] были использованы два различных сечения для кубиче-

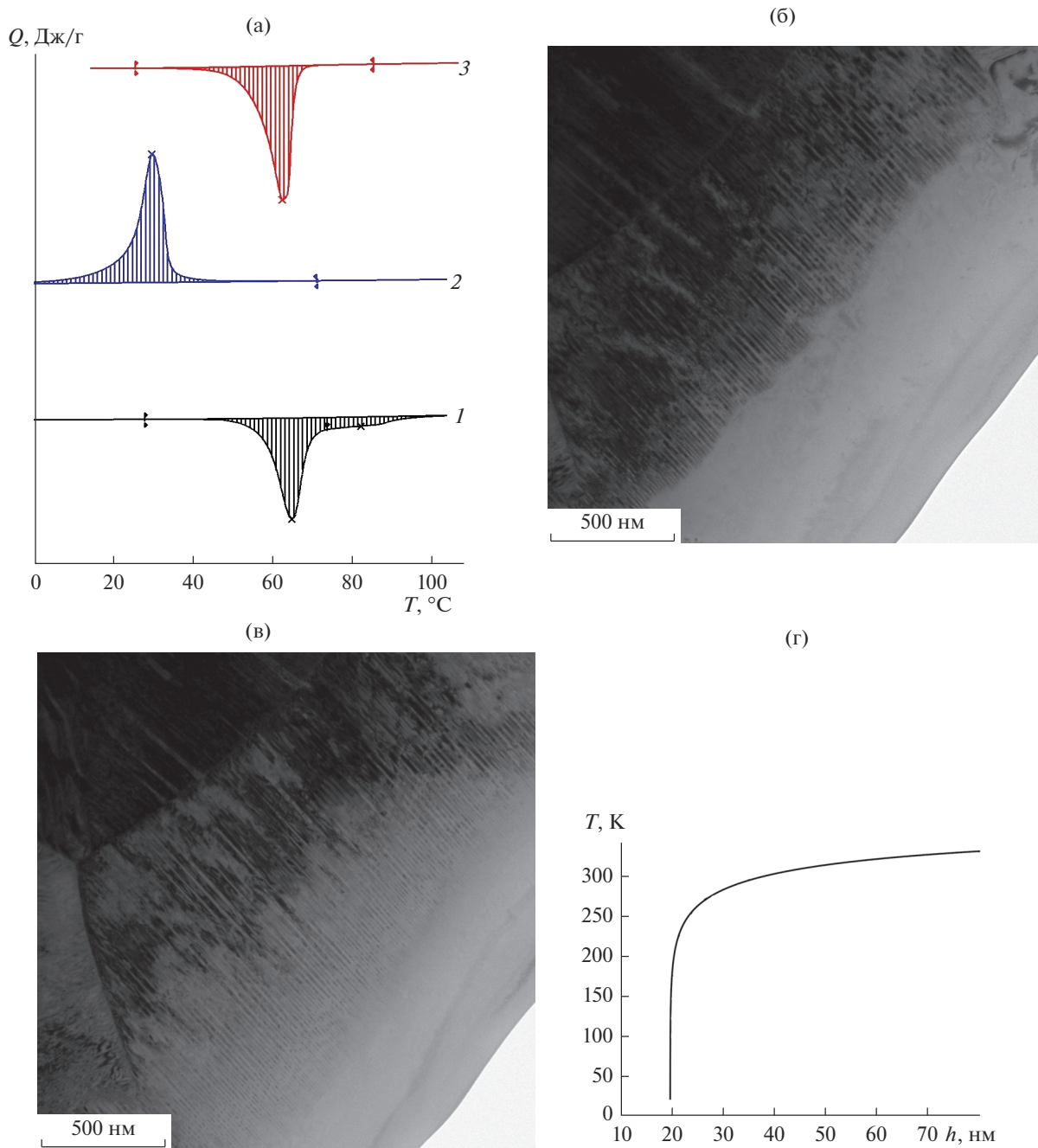


Рис. 1. Дифференциально-сканирующая калориметрия образца TiNi: 1, 3 – нагрев; 2 – охлаждение (а). ПЭМ-изображение клиновидного образца TiNi: б – при комнатной температуре (отчетливо видна граница перехода мартенсит–аустенит с остаточным аустенитом на краю); в – при 100 К. Зависимость температуры мартенситного перехода от толщины пластины сплава TiNi при охлаждении (г).

ской фазы атомами Ti и Ni, а для моноклинной фазы – четыре различных сечения: по два сечения атомами Ti и Ni. Энергетически более выгодна поверхность (122) в аустенитной фазе с сечением атомами Ni (энергия образования 1.621 Дж/м²).

Для воссоздания поверхностных эффектов полубесконечного образца были использованы расчетные ячейки с шестью эквивалентными слоями.

Позиции атомов в первых трех слоях были зафиксированы, что имитировало объемный материал. В последующих трех слоях ограничения на позиции атомов были сняты, что создавало эффект поверхностной перестройки. Формула для расчета поверхностной энергии для TiNi:

$$\sigma_{\text{TiNi}} = \frac{1}{2A} [E_{\text{slab}}^{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{TiNi}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} (N_{\text{Ni}} - N_{\text{Ti}})], \quad (1)$$

где $E_{\text{slab}}^{\text{total}}$ и $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$ обозначают полную энергию полубесконечного и объемного материала, соответственно, а N_Y и A представляют собой количество атомов Y ($Y = \text{Ti}, \text{Ni}$) и площадь сечения в моделируемой ячейке.

Термодинамический подход

С классической термодинамической точки зрения наблюдаемое поведение может быть объяснено балансом между различными энергетическими вкладами в энергию Гиббса. Рассматривая устойчивое состояние системы, можно записать следующее выражение для перехода из аустенита в мартенсит как функцию температуры T и толщины образца h :

$$G^{A \rightarrow M}(h, T) = \Delta G^{\text{об}} + \Delta E^{\text{пов}} + \Delta E^{\text{гп}}, \quad (2)$$

где $\Delta G^{\text{об}}$ – разница значений свободной энергии фаз в объемном образце, $\Delta E^{\text{пов}}$ – разница значений поверхностной энергии, $\Delta E^{\text{гп}}$ – энергия, затрачиваемая на создание новых границ раздела.

Если $\Delta G^{\text{об}}$ является основной движущей силой мартенситного превращения в объемном материале, то в нанопластинах сопоставимый вклад в $G^{A \rightarrow M}$ будут давать члены $\Delta E^{\text{пов}}$. Методом теории функционала плотности были рассчитаны значения поверхностной энергии кубической и моноклинной фаз TiNi для основных кристаллографических направлений: [001], [100], [111], [122]. Из полученных значений следует, что при низких температурах в объемном образце энергетически более выгодна мартенситная фаза. Однако в нанопластинах в процессе охлаждения, в основном за счет поверхностных эффектов, сохраняется аустенит как энергетически наиболее выгодная фаза. Это объяснение качественное, попытки объяснить данный размерный эффект количественно, основываясь на теории Гинзбурга–Ландау, потерпели неудачу [19]. В частности, для получения количественного объяснения была построена феноменологическая модель превращения аустенита в мартенсит с использованием дислокационно-кинетической теории [20].

Молекулярная динамика

В рамках метода молекулярной динамики атомы рассматривают как некие точечные объекты, взаимодействующие посредством классического межатомного потенциала, который был получен методом машинного обучения на основе данных вычислений из первых принципов [21]. Таким образом, численная задача многократно упрощается – вместо решения уравнения Шредингера для огромного числа квантовых частиц (ионов и электронов) необходимо решить задачу взаимодействия классических частиц (атомов) друг с другом.

Понято, что чем больше атомов будет учтено, тем точнее будет решение, но обычно учитывают взаимодействие между ближайшими или удаленными на некоторое расстояние соседями.

Из рис. 2а следует, что мартенситная фаза образуется в процессе охлаждения объемного образца и присутствует практически во всем объеме при низких температурах. Более того, доминиру-

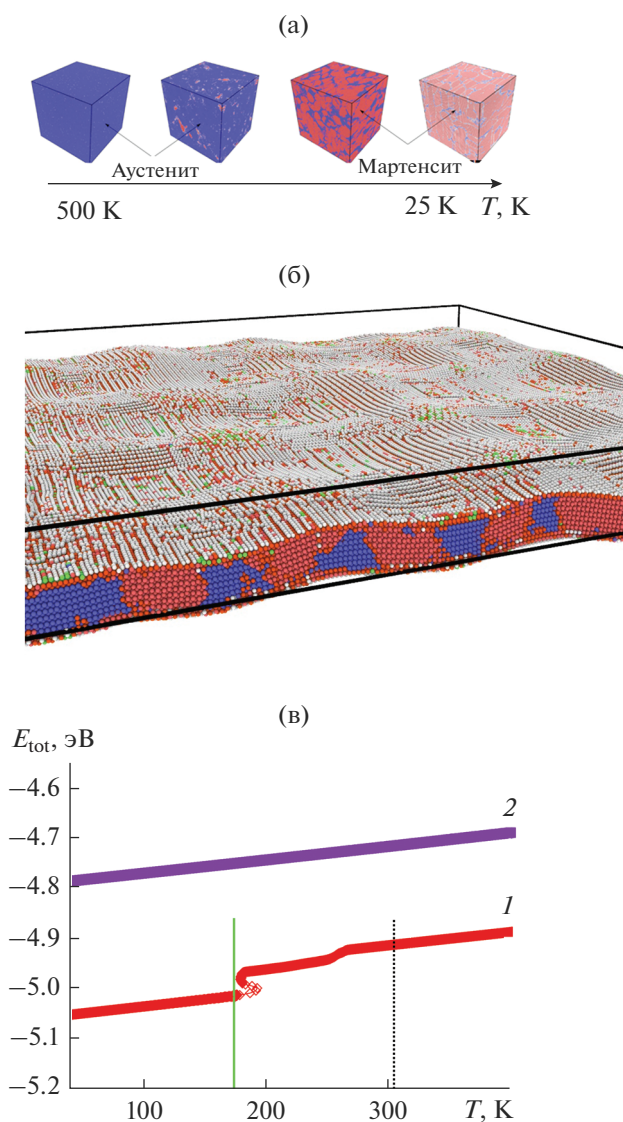


Рис. 2. Процесс охлаждения объемной аустенитной фазы TiNi, моделируемый с помощью пакета LAMMPS в рамках периодических граничных условий (а). Визуализация различных фаз выполнена с помощью метода анализа по полигонам Вороного. Формирование аустенитной фазы TiNi при моделировании с использованием периодических граничных условий вдоль осей x и y и конечных граничных условий вдоль оси z (б); размер системы составляет 0.3×10^6 атомов. Зависимость полной энергии на атом от температуры для пластины TiNi толщиной 10 (1) и 2 (2) нм, полученная методом молекулярной динамики (в).

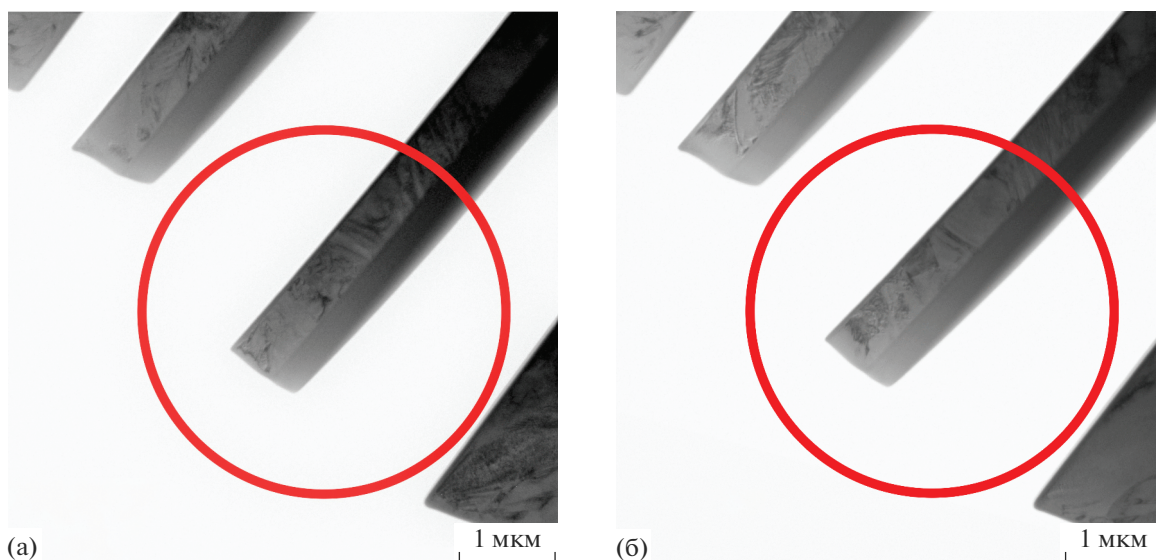


Рис. 3. Исследование *in situ* структуры и формы наноактюаторов в ПЭМ при термоциклировании через температуру термоупругого фазового перехода при температуре наноактюатора: а – комнатной; б – 98°C.

ющие нарастание мартенситной фазы в объеме происходит практически мгновенно в рамках шкалы времени, используемой для моделирования процесса охлаждения. Полученные результаты для объемного образца резко отличаются от результатов, полученных в ходе моделирования пластины толщиной порядка 30 нм. Нарастание мартенситной фазы в ней происходит плавно по сравнению с объемным образцом. Полученные результаты указывают на остаточную аустенитную фазу и ее распределение по всей толщине пластины при низких температурах (рис. 2б). Данная особенность является ключевым отличием от процесса образования мартенсита в объемном образце. При толщине пластины $h_{cr} \sim 2$ нм образование мартенситной фазы полностью блокируется (рис. 2в), что согласуется с экспериментальными данными и феноменологической моделью на основе дислокационно-кинетических уравнений.

Эффект памяти формы в нанопластинах

Полученные по оригинальной методике [4] наноактюаторы изучали в ПЭМ. Впервые при нагреве и охлаждении продемонстрирован обратимый эффект памяти формы в композитных аморфно-кристаллических образцах Ti_2NiCu при одновременном наблюдении эволюции структуры мартенситных двойников и формы (рис. 3). В соответствии с формулой [22] форма искривленной поверхности композита описывается дугой окружности радиуса R :

$$\varepsilon = \frac{4h}{3R}, \quad \lambda = \frac{3\varepsilon L^2}{8h},$$

где ε – относительная деформация слоев композита, λ – прогиб конца композита, h – толщина слоя с эффектом памяти формы.

При $\varepsilon = 0.7$ прогиб актюатора $\lambda = 200$ нм, что соответствует экспериментальному значению. Микродифракционные картины подтверждают мартенситную и аустенитную структуру нанослоя с эффектом памяти формы. Также из рисунка видно, что при нагреве исчезают мартенситные двойники. Толщина наноактюаторов была измерена методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и составила 30 нм на кончике актюатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сочетании метода классической молекулярной динамики с численными квантово-механическими расчетами посредством метода машинного обучения количественно и качественно описан мартенситный фазовый переход в объемных образцах и тонких пластинах $TiNi$ нанометрового масштаба. В ходе проведения численного эксперимента обнаружено снижение доли мартенсита в объеме пластины с уменьшением ее толщины, а также на меньших размерных шкалах наблюдалась полная блокировка мартенситного перехода, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и при поддержке РФФИ (грант № 19-57-45024).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкий В., Пинскер Т. Размерное квантование. М.: Знание, 1983. 64 с.
2. Зайцев-Зотов С.В. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 6. С. 585.
3. Buffat P., Borel J.J. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13 P. 2287.
4. Kuchin D.S., Lega P.V., Orlov A.P. et al. The smallest and the fastest shape memory alloy actuator for micro- and nanorobotics // Int. Conf. on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (MARSS). Montreal, 2017. P. 1.
5. Landau L. Lifshitz E. Statistical Physics. London, 1980. V. 5. P. 1.
6. Kexel C., Schramm S., Solov'yov V. // Eur. Phys. J. 2015. V. 88. P. 221.
7. Kajiwara S., Ohno S., Honma K. // Philos. Mag. 1991. V. 63. P. 625.
8. Glezer A.M., Blinova E.N., Pozdnyakov V.A., Shelyakov A.V. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. P. 551.
9. Pan G., Cao Z., Wei M. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 130. № 1. P. 285.
10. Ko W.-S., Maisel S.B., Grabowski B et al. // Acta Materialia. 2017. V. 123. P. 90.
11. Haskins J.B., Malmir H., Honrao S.J. et al. // Acta Materialia. 2021. V. 212 P. 116872.
12. Hua P., Chu K., Ren F., Sun Q. // Acta Materialia. 2020. V. 185. P. 507.
13. Clark B.G., Gianola D.S., Kraft O., Frick C. // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 808.
14. Lega P., Kartsev A., Nedospasov I. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 214111.
15. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11 169.
16. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 891.
18. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953.
19. Malygin G. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. P. 1538.
20. Malygin G. // Phys. Solid State. 2000. V. 42. P. 1512.
21. Lee B., Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 8564.
22. Lega P., Koledov V., Orlov A. et al. // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 19. Iss. 8. P. 1700154.

Thermal Elastic Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Nanoplates Based on Ti–Ni Alloys: Experiment, Modeling by the Density Functional Theory and Molecular Dynamics

P. V. Lega^{1, *}, A. I. Kartsev^{2, 3}, Lv. Shuhui⁴, R. Subramani⁵, and V. V. Koledov¹

¹Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia

²Stanford Institute for Materials and Energy Sciences, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA-94025 USA

³Computing Center FEB RAS, Khabarovsk, 680000 Russia

⁴School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022 P. R. China

⁵Department of Food Processing Technology and Management, PSGR Krishnammal College for Women, Coimbatore, Tamilnadu, 641 004 India

*e-mail: lega_peter@list.ru

Nanoplates based on Ti–Ni alloys, exhibiting a thermoelastic martensitic transition at the critical temperature T_c , were investigated experimentally by transmission electron microscopy. It is shown that the $T_c(h)$ dependence is strongly decreasing. There is a critical thickness h_c at which the transition is completely suppressed. As a result of the combined ab initio simulation by the methods of density functional theory and molecular dynamics, it was demonstrated that austenite was more stable than martensite in nanosized plates. The phase transition is completely suppressed in a 10 nm thick plates, which is in good agreement with the experimental value of h_c . In a transmission electron microscope during heating and cooling, the reversible shape memory effect in composite amorphous-crystalline Ti_2NiCu samples was first demonstrated while simultaneously observing the evolution of the structure of martensitic twins and the shape. The studies were carried out on ultrathin wedge-shaped samples with a thickness of 200 to 30 nm, made in the form of a composite bimetallic nanoactuator.

Keywords: molecular dynamics, density functional theory, size effect, martensitic transformation, shape memory effect, nanoactuator, nanoplate, nickel titanium, nickel titanium copper, phase transitions, surface formation energy.