

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Куц Ольга Анатольевна

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ
ПРИ ТЕРМОУПРУГОМ γ - α' -МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FeNiCoAlNb

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Киреева Ирина Васильевна

Научный консультант
доктор физико-математических наук,
профессор Чумляков Юрий Иванович

Томск – 2016

Введение.....	4
Глава 1 Основные закономерности мартенситных фазовых превращений	13
1.1 Термоупругие и нетермоупругие мартенситные превращения.....	13
1.2 Термодинамика мартенситного превращения.....	19
1.2.1 Мартенситное превращение при охлаждении/нагреве	19
1.2.2 Мартенситное превращение под нагрузкой.....	25
1.3 Кристаллография мартенситных превращений в сплавах на основе железа.....	33
1.4 Механизмы эффекта памяти формы и сверхэластичности.....	41
Глава 2 Постановка задач, выбор материала для исследования и методика эксперимента.....	51
2.1 Постановка задач и выбор материала для исследования.....	51
2.2 Материал исследования и методика эксперимента.....	60
Глава 3 Влияние дисперсных частиц γ' -фазы на механические и функциональные свойства в монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb.....	67
3.1 Влияние дисперсных частиц γ' -фазы на температурную зависимость предела текучести и эффект памяти формы в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb.....	67
3.2 Влияние размера частиц γ' -фазы на величину сверхэластичности в [001]-монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb.....	97
Глава 4 Влияние бора и частиц β -фазы на механические и функциональные свойства в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb(B).....	114
4.1 Влияние бора на механические и функциональные свойства в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNbB.....	115

4.2 Влияние объемной доли и размера частиц β -фазы на величину сверхэластичности в [001]-монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb.....	132
Заключение.....	139
Список литературы.....	142

Введение

Термоупругие мартенситные превращения (МП) с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) в металлических сплавах в последние десятилетия привлекли большое внимание исследователей в связи с открывшейся перспективой их практического использования во многих областях науки, техники и промышленности [1–11]. Металлические сплавы с ЭПФ и СЭ относятся к группе так называемых «умных» (smart) функциональных материалов, поскольку позволяют управлять своим поведением. Самыми известными материалами с ЭПФ и СЭ являются сплавы на основе Ti–Ni [3, 5, 8]. В последнее время особое внимание уделяется сплавам на основе железа, о чем свидетельствует рост публикационной активности по исследованию этих сплавов, испытывающих термоупругие мартенситные превращения [12–20]. Сплавы на основе железа – универсальные и экономически эффективные материалы. Обширные знания о сплавах на основе железа, накопленные в течение длительного периода времени, применяются в настоящее время в производственных процессах [3, 5, 6]. Разработка новых сплавов на основе железа с большими обратимыми деформациями обеспечит высокую конкурентоспособность дорогим сплавам на основе Ti–Ni и Cu. В этом случае сплавы на основе железа могут широко использоваться не только как конструкционные, поскольку обладают высокой прочностью, но и как функциональные материалы с ЭПФ и СЭ. Поэтому в настоящее время идет поиск новых сплавов на основе железа, которые могли бы проявлять ЭПФ и СЭ в широком температурном интервале.

Актуальность работы. Известно [12–14], что в однофазных сплавах на основе железа ГЦК(γ)–ОЦТ(α') МП оказывается нетермоупругим, характеризуется высокими значениями температурного гистерезиса равными 673 – 773 К. Образование нетермоупругого мартенсита в сплавах на основе железа при охлаждении и под нагрузкой является основным способом их упрочнения. ЭПФ и СЭ при нетермоупругом γ – α' -МП в них не наблюдается. Это связано с двумя моментами: во-первых, с большими изменениями объема при γ –

α' -МП. Во-вторых, с недостаточными прочностными свойствами на пределе текучести исходной высокотемпературной фазы. В результате γ - α' -МП сопровождается генерацией дислокаций при неоднократном изменении температур в интервале $A_f - M_s$ (M_s – температура начала прямого МП при охлаждении; A_f – температура конца обратного МП при нагреве) и происходит «фазовый» наклеп, связанный с образованием высокой плотности дислокаций [5, 21]. Для того чтобы γ - α' -МП было термоупругим необходимо реализовать следующие условия: 1) повысить уровень деформирующих напряжений на пределе текучести высокотемпературной фазы за счет изменения химического состава и выделения наноразмерных частиц второй фазы; 2) уменьшить изменение объема ΔV и величину деформации решетки ϵ_0 при МП; 3) изменить тип деформации с инвариантной решеткой от скольжения в сплавах с нетермоупругим мартенситом к двойникованию в сплавах с термоупругим мартенситом; 4) увеличить тетрагональность решетки c/a и, соответственно, уменьшить величину двойникового сдвига при МП [12]. Все эти условия, как показано в работах Кокорина [12, 13], в сплавах на основе железа Fe–Ni–Co–Ti достигаются за счет выделения наноразмерных частиц γ' -фазы диаметром от 5 до 30 нм, имеющих атомноупорядоченную структуру по типу $L1_2$ и которые сами не испытывают МП, а деформируются упруго. В результате этого в сплавах на основе железа происходит смена кинетики γ - α' -МП от нетермоупругой в однофазном состоянии к термоупругой с наноразмерными частицами γ' -фазы. Тем не менее, в сплавах Fe–Ni–Co–Ti при термоупругом γ - α' -МП удалось получить только ЭПФ, а СЭ из-за низкого значения напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести и большого механического гистерезиса получить не удалось [15]. В 2010 году японскими исследователями в поликристаллах с острой текстурой $\langle 100 \rangle \{035\}$ сплава на основе железа Fe–Ni–Co–Al–Ta–V (ат. %) была впервые получена аномально большая СЭ 13.5 % при комнатной температуре при деформации растяжением, которая по величине превышала теоретическое значение деформации решетки 8.7 % для $[001]$ -ориентации при растяжении для γ - α' -МП [22]. При узком температурном гистерезисе 25 – 40 К, полученном при

изучении температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$, в поликристаллах Fe–Ni–Co–Al–Ta–V наблюдался широкий механический гистерезис равный 550 МПа. Физические причины появления аномально больших обратимых деформаций и большой величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ при развитии γ – α' -МП под нагрузкой в сплавах на основе железа остаются до сих пор до конца не выясненными и для их решения необходимы исследования на монокристаллах сплавов на основе железа с термоупругим γ – α' -МП. В настоящей работе представлены исследования термоупругих γ – α' -МП под нагрузкой на монокристаллах нового сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) при деформации растяжением. Сплав Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) является перспективным сплавом с возможностью получения в нем ЭПФ и СЭ в широком температурном интервале, поскольку на поликристаллах этого сплава с текстурой $\langle 110 \rangle \{111\}$ и $\langle 110 \rangle \{112\}$ была обнаружена СЭ равная 5 %, которая по величине оказывается близкой к теоретической величине деформации решетки $\varepsilon_0 = 4.1$ % для $[011]$ -ориентации при растяжении для γ – α' -МП [15]. В настоящее время систематических исследований влияния частиц γ' -фазы на прочностные свойства на пределе текучести высокотемпературной фазы и функциональные свойства при термоупругом γ – α' -МП в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) в литературе нет.

Монокристаллы сплавов на основе железа для изучения термоупругих γ – α' -МП дают ряд преимуществ по сравнению с поликристаллами. Во-первых, монокристаллы из-за отсутствия границ зерен позволяют выбрать более высокие температуры старения $T = 973$ К и малые времена (до 10 часов) по сравнению с поликристаллами из-за отсутствия границ зерен в них и подавления выделения β -фазы по границам зерен при малых временах старения. Во-вторых, эксперименты на монокристаллах позволяют выяснить условия для выделения упорядоченной β -фазы в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), и, таким образом, изучить ее влияние на ЭПФ и СЭ при термоупругом γ – α' -МП. В-третьих, монокристаллы позволяют проверить предсказания теоретических значений величины деформации превращения ε_{tr} при термоупругом γ – α' -МП в отличие от

поликристаллов без текстуры, в которых зерна относительно внешних напряжений имеют разную ориентацию, и получить новые данные, отсутствующие до сих пор в литературе, по влиянию времени старения при одной температуре старения на величину деформации превращения $\varepsilon_{\text{т}}$ в экспериментах по изучению ЭПФ и СЭ. В-четвертых, исследования на монокристаллах позволяют установить корреляцию между уровнем напряжений исходной высокотемпературной фазы на пределе текучести, температурным интервалом СЭ и величиной механического гистерезиса. И, наконец, в-пятых, монокристаллы сплавов на основе железа Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), дополнительно легированные бором, позволяют исследовать влияние бора на уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы на пределе текучести за счет твердорастворного упрочнения, на процессы выделения частиц γ' - и β -фаз и на развитие термоупругих γ – α' -МП.

Целью диссертационной работы является исследование влияния упорядоченных частиц γ' - и β -фаз, атомов бора концентрацией 0.05 ат. % на развитие термоупругих γ – α' -МП под нагрузкой, уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы на пределе текучести, ЭПФ и СЭ, величину температурного ΔT и механического $\Delta \sigma$ под нагрузкой гистерезисов в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) (FeNiCoAlNb) без бора и с бором при деформации растяжением.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить влияние времени старения при 973 К на размер частиц γ' -фазы и исследовать их влияние и легирование атомами бора концентрацией 0.05 ат. % на структуру исходной высокотемпературной фазы и развитие γ – α' -МП под нагрузкой в монокристаллах нового сплава на основе железа FeNiCoAlNb.

2. Исследовать влияние размера частиц γ' -фазы и атомов бора на температурную зависимость осевых напряжений, уровень напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести, величину $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ и величину деформации превращения в экспериментах по изучению ЭПФ под

нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb в однофазном состоянии и после старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов при деформации растяжением.

3. Исследовать влияние размера частиц γ' -фазы и атомов бора на величину СЭ, температурный интервал проявления СЭ и величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb. Выяснить физическую природу аномально большой СЭ в сплавах на основе железа.

4. Установить условия выделения упорядоченной β -фазы в монокристаллах сплавов FeNiCoAlNb и FeNiCoAlNbB и исследовать ее влияние на температурную зависимость предела текучести, величину $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$, ЭПФ и СЭ при деформации растяжением в широком температурном интервале при развитии термоупругого γ - α' -МП под нагрузкой.

Научная новизна работы: на монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) без бора и с бором впервые:

- Показано, что термоупругий характер γ - α' -МП в монокристаллах нового сплава FeNiCoAlNb без бора и с бором достигается в результате выделения наноразмерных частиц γ' -фазы $(\text{FeNiCo})_3(\text{AlNb})$ размером 3 – 16 нм и объемной долей до 15 – 20 %. При старении 973 К в течение 10 часов в кристаллах FeNiCoAlNb без бора одновременно с γ' -фазой происходит выделение частиц β -фазы, которая не приводит к охрупчиванию кристаллов и при развитии термоупругого γ - α' -МП в них наблюдается СЭ величиной 5.0–6.5 % в температурном интервале от 77 К до 293 К. Увеличение времени старения до 20 часов сопровождается ростом размера частиц β -фазы и разрушением кристаллов.

- Установлено, что бор в монокристаллах FeNiCoAlNbB замедляет процессы старения, понижает температуру начала прямого γ - α' -МП, подавляет образование β -фазы и увеличивает температурный гистерезис ΔT^σ и механический гистерезис $\Delta\sigma$ по сравнению с кристаллами без бора при одних условиях старения (температура и время старения).

- Показано, что температурная зависимость напряжений для начала развития γ - α' -МП под нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при всех исследованных временах старения описывается соотношением Клапейрона-

Клаузиуса и величина $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ одинакова при всех временах старения и составляет 2.8 МПа/К. Легирование бором в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb не влияет на величину $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$.

– Впервые показано, что величина температурного гистерезиса ΔT° в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb в экспериментах по исследованию ЭПФ под нагрузкой при старении при 973 К зависит от размера частиц γ' -фазы. При размере частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм эффект стабилизации α' -мартенсита наблюдается, а при $d > 5$ нм нет.

– Впервые при температуре испытания 77 К в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb с размером частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм обнаружена аномально большая величина СЭ 15.3 %, которая в 2 раза больше теоретического значения величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для кристаллов данной ориентации при растяжении для γ – α' -МП. Показано, что физическая причина аномально большой обратимой деформации в [001]-монокристаллах FeNiCoAlNb с размером частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм связана с развитием вначале γ – α' -МП под нагрузкой и затем упругого двойникования по плоскостям $\{110\}$ в кристаллах α' -мартенсита. Увеличение времени старения при 973 К приводит к уменьшению величины деформации превращения в экспериментах по изучению СЭ до 6 %, к увеличению температурного интервала СЭ и к уменьшению величины механического $\Delta\sigma$ гистерезиса.

Научно-практическая значимость работы. Установленные закономерности развития термоупругих γ – α' -МП с ЭПФ и СЭ в новых сплавах на основе железа FeNiCoAlNb(B), влияния частиц γ' - и β -фаз, атомов бора концентрацией 0.05 ат. % на термоупругие γ – α' -МП, температурный интервал СЭ, механический и температурный гистерезисы, установленные физические причины появления аномально большой обратимой деформации могут быть использованы для развития теории термоупругих МП в ферромагнитных сплавах на основе железа, а также при анализе функциональных свойств текстурированных поликристаллов сплавов на основе железа близкого состава.

Полученные экспериментальные данные, представленные в работе, могут быть использованы при разработке и создании новых сплавов с заданными функциональными свойствами на железной основе, и как звукопоглощающие материалы в качестве демпфирующих элементов, актюаторов и сенсорных датчиков.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментально найденные закономерности влияния дисперсных частиц γ' -фазы на развитие термоупругого γ - α' -мартенситного превращения в [001]-монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %). При растяжении в [001]-монокристаллах увеличение размера частиц γ' -фазы от 3 нм до 16 нм повышает предел текучести высокотемпературной фазы, создает условия для проявления эффектов памяти формы и сверхэластичности, увеличивает температуры мартенситного превращения, уменьшает величину деформации превращения, температурного и механического гистерезиса.

2. Экспериментально обнаруженные условия (низкие температуры испытания, размер частиц $d \leq 3$ нм, деформация растяжением), приводящие к аномально большой сверхэластичности 15.3 % в [001]-монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %), которая превышает теоретическую величину деформации решетки 8.7 % для данной ориентации при растяжении для γ - α' -мартенситного превращения. Механизм аномально большой сверхэластичности 15.3 %, связанный сначала с развитием γ - α' -мартенситного превращения под нагрузкой, а затем с механическим двойникованием α' -мартенсита по плоскостям {110}.

3. Экспериментально установленные закономерности термоупругого γ - α' -мартенситного превращения в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при легировании бором: замедление выделения частиц γ' -фазы, понижение температуры M_s и сдвиг кривых $\sigma_{0.1}(T)$ в область низких температур испытания без изменения величины $\alpha = d\sigma_{0.1}(T)/dT$, уменьшение величины сверхэластичности и увеличение механического гистерезиса по сравнению с кристаллами без бора.

4. Экспериментально обнаруженные условия (температура старения 973 К, время старения 10–20 часов) выделения частиц β -фазы в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb и ее влияние на развитие термоупругого γ – α' -мартенситного превращения в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb. Подавление выделения частиц β -фазы в монокристаллах FeNiCoAlNb при легировании бором. Условия для наблюдения сверхэластичности в монокристаллах FeNiCoAlNb, определяемые размером и объемной долей частиц β -фазы.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается использованием современных методов и методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и всесторонним их анализом и согласием полученных результатов с данными, полученными другими исследователями.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях: IX, X, XI, XII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2012–2015); 9-th European Symposium on Martensitic Transformations. ESOMAT 2012 (Saint-Petersburg, Russia, 2012); Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» (Томск, 2013); International Conference on Martensitic Transformations. ICOMAT (Bilbao, Spain, 2014); Международной конференции «Физическая мезомеханика многоуровневых систем-2014. Моделирование, эксперимент, приложения» (Томск, 2014); II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Томск, 2015); XXI Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск 2015); Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск 2015, 2016); Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении» (Томск, 2015); VII Международной школе с элементами

научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2016); VI Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (Томск, 2016); 13th Federation of European materials societies Junior EUROMAT (Lausanne, Switzerland, 2016); VIII Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2016), Второй международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 24 работы, в том числе 8 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных результатов диссертаций (из них 3 статьи в зарубежных журналах, включенных в Web of Science, и 5 статей в российских журналах), 11 статей в сборниках трудов и материалов и 5 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных и теоретических исследований. Совместно с научным руководителем и консультантом осуществлялось обсуждение результатов, постановка задач исследований, формулировка выводов и положений, выносимых на защиту, написание научных статей по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы. Общий объем диссертации содержит 153 страницы, из них 102 страницы текста, включая 58 рисунков и 6 таблиц. Библиографический список включает 118 наименований на 12 страницах.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук Киреевой Ирине Васильевне и научному консультанту профессору, доктору физико-математических наук Чумлякову Юрию Ивановичу.

Глава 1 Основные закономерности мартенситных фазовых превращений

1.1 Термоупругие и нетермоупругие мартенситные превращения

Мартенситные превращения (МП) представляют собой вид фазовых переходов, который происходит во многих металлах, сплавах и соединениях: Au–Cd, Cu–Al–Mn, Ti–Ni–(Fe, Cu, Co, Au), Ni–Fe–Ga, Co–Ni–Ga [1–8, 23–25]. Главными критериями, объединяющими все превращения мартенситного типа в одну группу, являются: закономерность перемещений атомов друг относительно друга, кооперативность и направленность данных перемещений в процессе перестройки кристаллической структуры из исходной фазы в образующийся мартенсит. Такие изменения приводят к макроскопическому смещению и появлению рельефа на предварительно полированной поверхности [1–8, 26].

МП это бездиффузионные фазовые превращения в твердом состоянии из высокотемпературной фазы в низкотемпературную фазу. Высокотемпературную фазу принято называть аустенитом, а низкотемпературную – мартенситом. Аустенит имеет более высокосимметричную элементарную ячейку, по сравнению с мартенситом [1–8].

При МП происходит скачкообразное изменение энтропии ΔS , объема ΔV , энтальпии ΔH и внутренней энергии ΔU [8]. Скачкообразное изменение ΔH означает, что МП сопровождается выделением теплоты при переходе в низкотемпературную фазу и поглощением при переходе в высокотемпературную фазу. Согласно известному определению Эренфеста, такие фазовые переходы, в которых скачкообразно изменяются первые производные термодинамического потенциала – объем, энтропия, а вторые производные – теплоемкость, коэффициент сжимаемости и теплового расширения системы обращаются в бесконечность, называются переходами 1 рода. При переходах 2-го рода первые производные меняются непрерывно и наблюдаются разрывы более высоких производных. Таким образом, МП являются переходами 1-го рода. Скачкообразное изменение энтропии ΔS и объема ΔV системы при МП

обусловлены тем, что удельные значения этих величин для аустенитной и мартенситных фаз различаются на конечную величину [8, 27].

Так как МП являются переходами первого рода, поэтому их принято характеризовать температурами начала и конца превращения. Превращение, происходящее при охлаждении, называют прямым МП, а при нагреве – обратным МП. Температуры начала и конца прямого МП при охлаждении, соответственно, обозначают M_s , M_f , обратного при нагреве – A_s , A_f [1–11]. Разница температур между прямым и обратным превращениями $\Delta T = A_f - M_s$ или $\Delta T = A_s - M_f$ называется температурным гистерезисом. Для МП характерны следующие особенности:

1. Бездиффузионность превращений. Концентрация элементов в исходной и мартенситной фазах одинакова, диффузии атомов на большие расстояния не происходит.

2. Мартенситная фаза является однородным твердым раствором замещения или внедрения.

3. Превращение характеризуется деформацией формы (или поверхностным рельефом), которую можно обнаружить по появлению поверхностного рельефа на полированной поверхности образца после протекания превращения (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Возникновение поверхностного рельефа: 1 – поверхность, 2 – нацарапанная линия [11]

4. Кристаллы мартенсита имеют плоскость габитуса. Плоскость габитуса это поверхность раздела между мартенситом и аустенитом, которая является специфической характеристикой превращения в каждом конкретном сплаве.

5. Взаимная ориентация кристаллических решеток исходной и мартенситной фаз подчиняются определенному ориентационному соотношению.

6. В кристаллической решетке всегда существуют структурные дефекты – двойники и дефекты упаковки. В дополнение к деформации, связанной с изменением типа кристаллической решетки, добавляется деформация скольжением (рисунок 1.2 б) или двойникованием (рисунок 1.2 в), которая частично или полностью компенсирует макроскопическое изменение формы при мартенситном превращении [3, 5].

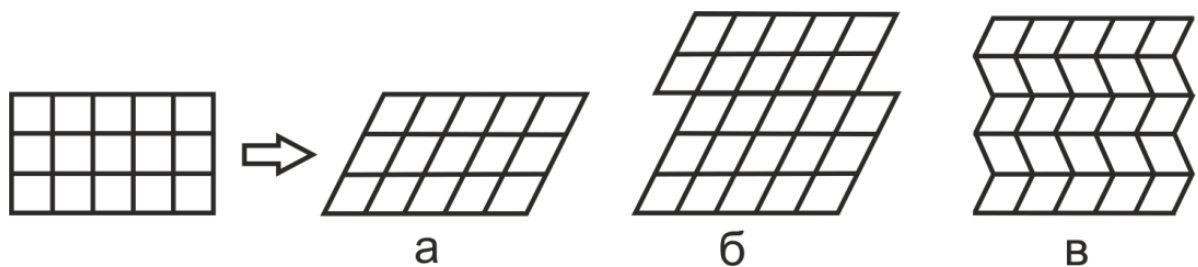


Рисунок 1.2 – Деформация решетки при мартенситном превращении (а) и дополнительная деформация скольжением (б) и двойникованием (в) [7]

При МП происходит накопление упругих искажений и кристаллографических дефектов. Энергия таких искажений меньше, если некоторая кристаллографическая плоскость остается неискаженной и невращаемой. За такую инвариантную неискаженную плоскость принимают плоскость габитуса. Для существования инвариантной плоскости габитуса при сохранении кристаллической структуры аустенита и мартенсита в большинстве случаев требуется дополнительная деформация мартенситной фазы, которая реализуется в процессе превращения и не меняет кристаллическую структуру мартенсита. Возможно несколько способов вторичной деформации – двойникование, скольжение, образование дефектов упаковки. В зависимости от способа вторичной деформации мартенсит может иметь различную внутреннюю

структуру. Такая структура, которая обеспечивает существование инвариантной плоскости, является приспособлением превращенного объема к окружающей матрице, сохраняющей макроскопическую форму [3, 5, 8].

Если различие кристаллических решеток фаз велико и не может быть аккомодировано упругим образом, то превращение сопровождается пластической деформацией и возникновением структурных дефектов, препятствующих легкому движению межфазных границ. При этом при прямом МП образуются кристаллы мартенсита с дислокациями, двойниками и дефектами упаковки, а после обратного превращения исходная фаза содержит высокую плотность дислокаций, то начальное состояние (до превращения) не восстанавливается. Это явление известно в литературе под названием «фазовый наклеп» [5, 21]. В результате этого нарушается когерентность решеток аустенита и мартенсита, образуются некогерентные межфазные границы, МП сопровождается значительными изменениями объема. Когерентность – параметр, при котором на межфазной границе наблюдается сопряженность кристаллических структур (равенство межплоскостных расстояний) исходной и мартенситной фаз. МП такого типа называют нетермоупругими, и для данного типа МП характерен широкий температурный гистерезис ΔT [5, 26]. Обратное превращение при нагреве в этом случае происходит не столько путем постепенного уменьшения размеров кристаллов мартенсита и их исчезновения, сколько путем зарождения и роста кристаллов аустенита внутри мартенситной матрицы. Данный процесс сопровождается увеличением числа ориентировок высокотемпературной фазы, и не наблюдается полная кристаллографическая обратимость превращения [1–5].

Если различие кристаллических решеток аустенитной и мартенситной фаз невелико и аккомодация кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической деформацией, то превращение приобретает обратимый характер. Тогда в данном случае гистерезис превращения ΔT невелик и при обратном превращении полностью восстанавливается структура исходной фазы. Для такого обратимого характера превращения, характерны, во-первых, малое различие решеток исходной и конечной фаз, низкий модуль упругости и

высокий предел текучести фаз. Все это обеспечивает упругую аккомодацию собственной деформации превращения. МП такого типа называются термоупругими [1–5].

Отличие термоупругих от нетермоупругих превращений заключается в степени обратимости превращения и в величине гистерезиса между прямым и обратным превращением. Например, в сплаве FePt путем термической обработки можно менять величину гистерезиса и, таким образом, изменять тип МП. На рисунке 1.3 представлены различия характеристик превращения для двух образцов сплава Fe_3Pt : одни были подвержены термообработке для получения $L1_2$ структуры в аустените (а), а другие с неупорядоченной ГЦК-структурой (б). В обоих случаях МП является обратимым, но температурный гистерезис абсолютно разный: $< 30\text{ K}$ для упорядоченного сплава, и $> 400\text{ K}$ для неупорядоченного сплава [11]. Таким образом, при одном и том же химическом составе сплава можно менять тип МП от нетермоупругого с неупорядоченной ГЦК-структурой к термоупругому с упорядоченной $L1_2$ структурой [11].

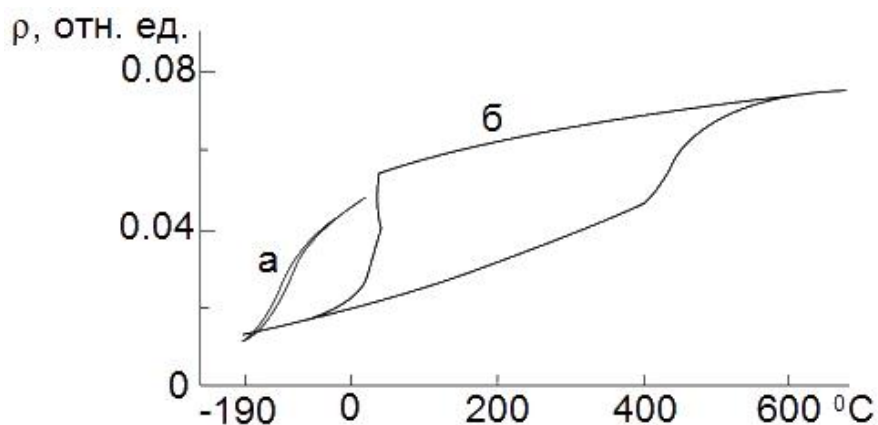


Рисунок 1.3 – Кривая электрического сопротивления (при охлаждении происходит прямое мартенситное превращение, при нагреве – обратное превращение) в сплаве Fe_3Pt : а – упорядоченный сплав; б – неупорядоченный сплав [11]

Обычно термоупругое МП происходит в сплавах с упорядоченной структурой, поскольку кристаллографическая обратимость превращения тесно

связана с упорядоченной решеткой. Кристаллографическая обратимость превращения – это когда при обратном МП появляется монокристалл высокотемпературной фазы с исходной ориентацией, которая была до превращения [3, 5].

Следует отметить, что при термоупругом превращении первоначально образовавшиеся отдельные кристаллы мартенсита растут при понижении температуры со скоростью, соответствующей скорости охлаждения. При этом скорость роста может оказаться столь малой, что превращение можно наблюдать даже невооруженным глазом. При нагреве происходит обратный процесс, то есть уменьшение кристаллов мартенсита. Таким образом, термоупругое превращение является атермическим превращением. При превращении этого типа в сплавах на основе железа увеличение количества продуктов превращения происходит не путем роста первоначально образовавшихся кристаллов мартенсита, а путем образования новых кристаллов мартенсита в исходной фазе. При этом отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут со скоростью, равной $1/3$ скорости распространения упругой волны в твердой фазе. Если выдержать образцы при $T > M_s$ или при $T < M_s$, когда атермическое превращение произошло частично, то превращение начинается через определенный промежуток времени для каждого сплава и проходит по такому типу, когда количество продуктов превращения увеличивается с течением времени. Такое превращение называют изотермическим превращением. И в этом случае увеличение количества продуктов превращения происходит путем образования новых кристаллов мартенсита, отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут с очень большой скоростью [1, 5, 28].

Рассмотренное термоупругое МП играет основную роль для появления функциональных свойств – сверхэластичности (СЭ) и эффекта памяти формы (ЭПФ). Поэтому в данной работе будем рассматривать только термоупругие МП и связанные с ними эффекты.

1.2 Термодинамика мартенситного превращения

1.2.1 Мартенситное превращение при охлаждении/нагреве

Термодинамический анализ МП основан на изучении температурной зависимости химических свободных энергий Гиббса исходной G^A и мартенситной G^M фаз (рисунок 1.4). Как и другие фазовые переходы 1-го рода, МП характеризуется температурой равновесия фаз T_0 (T_0 – точка пересечения кривых на рисунке 1.4). Для превращения исходной фазы в мартенсит нужно, чтобы свободная энергия мартенситной фазы была ниже, чем энергия исходной фазы, т. е. движущей силой превращения является разность химической свободной энергий Гиббса двух фаз: $\Delta G^{A \rightarrow M}$ – для прямого МП и $\Delta G^{M \rightarrow A}$ – для обратного МП. Данное термодинамическое описание рассматривает МП при влиянии только температуры [3, 8, 9, 26].

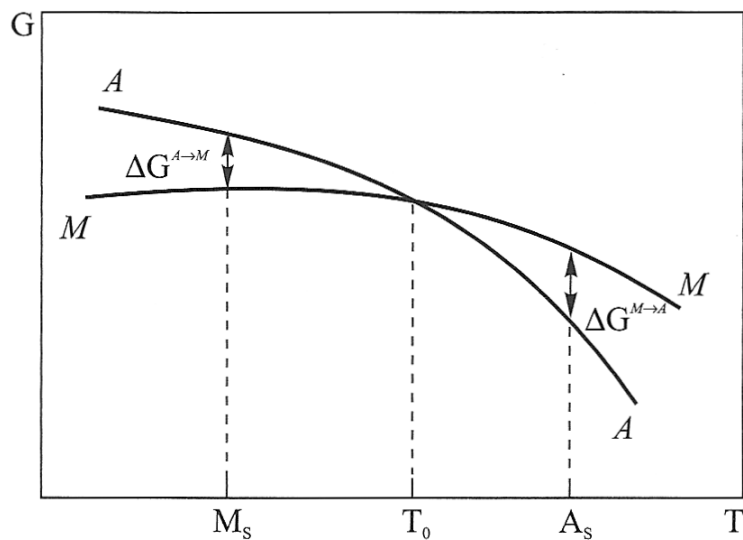


Рисунок 1.4 – Схематическое представление зависимости свободных энергий исходной фазы (аустенита) A и мартенсита (M) от температуры [3, 8]

Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G^{A \rightarrow M}(T)$ при прямом МП может быть записано как [3, 5, 26, 29]:

$$\Delta G^{A \rightarrow M}(T) = -\Delta G_{ch}^{A \rightarrow M} - \Delta G_{nonch}^{A \rightarrow M}, \quad (1.1)$$

где ΔG_{ch}^{A-M} – химическая составляющая изменения свободной энергии на единицу объема вещества, ΔG_{nonch}^{A-M} – нехимическая составляющая на единицу объема вещества.

На рисунке 1.4 T_0 обозначает температуру химического равновесия фаз, которая определяется из условия $\Delta G_{ch}^{A-M} = 0$:

$$T_0 = \frac{\Delta H_{ch}}{\Delta S_{ch}}. \quad (1.2)$$

Для превращения исходной фазы в мартенситную фазу необходимо, чтобы свободная энергия мартенситной фазы была меньше, чем соответствующая энергия исходной фазы. МП начинается при переохлаждении до температуры M_s , более низкой, чем T_0 . Для начала обратного МП, наоборот, необходим перегрев до температуры A_s , которая является более высокой, чем T_0 . Рост кристаллов мартенсита начинается после переохлаждения до температуры M_s , при которой изменение свободной химической энергии ΔG_{ch}^{A-M} будет превышать свободную энергию нехимической природы ΔG_{nonch}^{A-M} [3, 5, 26, 29]. Следовательно, степень переохлаждения ($T_0 - M_s$), необходимая для начала МП, зависит от величины нехимической энергии ΔG_{nonch}^{A-M} [3, 5, 26, 29].

Химическая составляющая ΔG_{ch}^{A-M} , которая является движущей силой МП, возникает за счет разницы свободной энергии Гиббса между мартенситной и аустенитной фазами и определяется химическим составом, структурой фаз и температурой:

$$\Delta G_{ch}^{A-M} = \Delta H_{ch}^{A-M} - T \cdot \Delta S_{ch}^{A-M}. \quad (1.3)$$

Здесь ΔH_{ch}^{A-M} – изменение энтальпии на единицу объема вещества при МП; ΔS_{ch}^{A-M} – изменение энтропии на единицу объема вещества при МП; T – температура.

При термоупругом МП нехимическая свободная энергия включает в себя обратимую ΔG_{rev}^{A-M} и необратимую ΔG_{irr}^{A-M} составляющие:

$$\Delta G_{nonch}^{A-M} = \Delta G_{rev}^{A-M} + \Delta G_{irr}^{A-M}. \quad (1.4)$$

Обратимая часть состоит из накопленных в материале упругой ΔG_{el}^{A-M} и поверхностной энергий ΔG_s^{A-M} и, следовательно, равна

$$\Delta G_{rev}^{A-M} = \Delta G_{el}^{A-M} + \Delta G_s^{A-M}. \quad (1.5)$$

Энергия ΔG_{rev}^{A-M} накапливается при развитии прямого МП, а затем дает вклад в движущую силу обратного МП. Необратимая часть энергии связана с рассеянием за счет трения при движении межфазной границы при развитии МП. Вклад в энергию рассеяния ΔG_{irr}^{A-M} дают [3, 5, 26]:

1) напряжения сопротивления при движении межфазной границы, которые зависят от величины энергетического барьера Пайерса в исходной матрице и от сил взаимодействия межфазных границ с различными дефектами, которые находятся в исходной матрице, такими как атомами внедрения, дислокациями, дисперсными частицами [30];

2) изменение свободной энергии при образовании структурных дефектов в матрице, таких как дефектов упаковки, двойниковых границ, дислокаций, которые возникают за счет релаксации внутренних упругих напряжений за счет деформации скольжением при росте мартенситных кристаллов [30].

Поэтому, изменение химической свободной энергии является движущей силой МП и частично запасается в форме упругой и поверхностной энергии ΔG_{rev}^{A-M} , и частично рассеивается при движении межфазной границы ΔG_{irr}^{A-M} . Значит, баланс движущих сил для прямого термоупругого МП без внутренних и внешних напряжений и магнитного поля можно записать следующим образом [3, 5, 26, 31]:

$$-\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{rev}^{A-M} + \Delta G_{irr}^{A-M} = 0. \quad (1.6)$$

При прямом МП поверхностная и упругая энергии ΔG_{rev}^{A-M} противодействует химической движущей силе ΔG_{ch}^{A-M} , а при обратном МП наоборот способствует МП. Таким образом, при обратном МП химическая составляющая ΔG_{ch}^{A-M} и обратимая часть энергии ΔG_{rev}^{A-M} совершают работу против ΔG_{irr}^{M-A} :

$$-\Delta G_{\text{ch}}^{\text{M-A}} - \Delta G_{\text{rev}}^{\text{M-A}} + \Delta G_{\text{irr}}^{\text{M-A}} = 0 \quad (A_s > T_0). \quad (1.7)$$

Если обратимая энергия, накопленная при прямом МП, достаточно большая, то она может выступать движущей силой обратного МП даже в случае противодействующей химической движущей силой. Тогда в этом случае обратное МП может протекать ниже T_0 [3, 5, 26, 31].

$$\Delta G_{\text{ch}}^{\text{M-A}} - \Delta G_{\text{rev}}^{\text{M-A}} + \Delta G_{\text{irr}}^{\text{M-A}} = 0 \quad (A_s < T_0). \quad (1.8)$$

Энергия ΔG_{rev} зависит от объемной доли мартенсита γ , а ΔG_{irr} предполагается независимой от объемной доли мартенсита и остается одинаковой для прямого и обратного МП:

$$|\Delta G_{\text{irr}}^{\text{M-A}}| = |\Delta G_{\text{irr}}^{\text{A-M}}| = |\Delta G_{\text{irr}}|. \quad (1.9)$$

Если обратимая энергия, которая накапливается при прямом МП, достаточно большая, то она может выступать движущей силой обратного МП даже в условиях противодействующей химической движущей силы. В этом случае обратное МП может протекать ниже T_0 .

Если нехимическая свободная энергия была бы равна нулю, то прямое и обратное МП протекали бы при постоянной температуре $T = T_0$ без температурного гистерезиса. Однако такой случай не наблюдался, МП всегда сопровождается температурным гистерезисом [3, 5, 26, 31].

Таким образом, из уравнений (1.2), (1.3), (1.7), (1.8), получим характеристические температуры МП:

$$\begin{aligned} M_s &= T_0 - \frac{\Delta G_{\text{rev}}(0)}{\Delta S_{\text{ch}}} - \frac{\Delta G_{\text{ir}}}{\Delta S_{\text{ch}}}, & A_s &= T_0 - \frac{\Delta G_{\text{rev}}(1)}{\Delta S_{\text{ch}}} + \frac{\Delta G_{\text{ir}}}{\Delta S_{\text{ch}}}, \\ M_f &= T_0 - \frac{\Delta G_{\text{rev}}(1)}{\Delta S_{\text{ch}}} - \frac{\Delta G_{\text{ir}}}{\Delta S_{\text{ch}}}, & A_f &= T_0 - \frac{\Delta G_{\text{rev}}(0)}{\Delta S_{\text{ch}}} + \frac{\Delta G_{\text{ir}}}{\Delta S_{\text{ch}}}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Здесь $\Delta G_{\text{rev}}(0)$ и $\Delta G_{\text{rev}}(1)$ – упругая и диссипативная энергия, накопленная в материале при объемной доле мартенсита $\gamma \rightarrow 0$ и $\gamma \rightarrow 1$, соответственно. При

прямом МП $\Delta H_{\text{ch}}^{\text{A-M}} < 0$, $\Delta S_{\text{ch}}^{\text{A-M}} < 0$, а при обратном наоборот $\Delta H_{\text{ch}}^{\text{A-M}} > 0$ и $\Delta S_{\text{ch}}^{\text{A-M}} > 0$. В соотношении 1.10 $\Delta S_{\text{ch}} = |\Delta S_{\text{ch}}^{\text{A-M}}| = \Delta S_{\text{ch}}^{\text{M-A}}$ [3, 5, 26, 31].

Можно оценить вклады ΔG_{rev} и ΔG_{irr} в нехимическую составляющую свободной энергии используя следующие выражения (где A_s , A_f , M_s , M_f – экспериментальные значения температур МП):

$$\begin{aligned} |\Delta G_{\text{rev}}(0)| &= T_0 \Delta S_{\text{ch}} - (M_s + A_f) \frac{\Delta S_{\text{ch}}}{2}, \\ |\Delta G_{\text{rev}}(1)| &= T_0 \Delta S_{\text{ch}} - (A_s + M_f) \frac{\Delta S_{\text{ch}}}{2}, \\ |\Delta G_{\text{irr}}| &= \frac{\Delta S_{\text{ch}}}{2} (A_f - M_s) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Из соотношения (1.11) видно, что величина температурного гистерезиса $\Delta T = A_f - M_s$ обуславливается рассеянием энергии ΔG_{irr} при МП, а обратимая составляющая свободной энергии ΔG_{rev} определяет ширину температурных интервалов прямого ($\Delta_1 = M_s - M_f$) и обратного ($\Delta_2 = A_f - A_s$) МП [3, 5, 26, 31, 32].

На рисунке 1.5 а показано прямое и обратное МП в монокристаллическом образце с единственной межфазной границей. Полагают, что в данном случае упругая энергия не запасается в ходе прямого МП $\Delta G_{\text{rev}}^{\text{M-A}}(0) \rightarrow 0$ и прямое и обратное МП осуществляется изотермически при постоянных температурах T_M и T_A , соответственно. Гистерезис существует за счет динамической релаксации энергии в результате действия сил трения при движении межфазной границы. Условия при движении единственной межфазной границы в монокристаллическом образце, как для прямого, так и обратного МП одинаковы, а значит, рассеяние энергии не зависит от объемной доли мартенситной фазы и

$G_{\text{irr}}^{\text{A-M}} = G_{\text{irr}}^{\text{M-A}}$. Поэтому температура равновесия фаз определяется как $T_0 = \frac{T_M + T_A}{2}$.

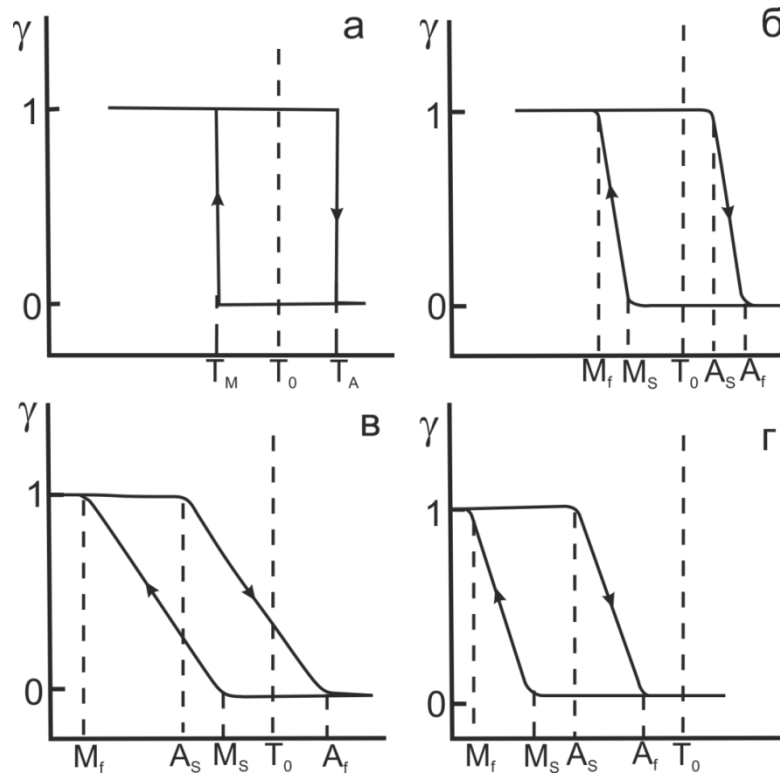


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение видов температурного гистерезиса при МП (γ – доля мартенситной фазы) [5, 31, 32]: а – температурный гистерезис МП при $G_{irr} > 0$, $\Delta G_{rev}^{A \rightarrow I}(0) \rightarrow 0$, б – гистерезис 1-го типа по классификации Тонга-Веймана $\Delta G_{rev}^{M \rightarrow A}(0) \rightarrow 0$, $G_{ir} > \Delta G_{rev}^{M \rightarrow A}(1)/2$; в – гистерезис 2-го типа по классификации Тонга-Веймана $\Delta G_{rev}^{M \rightarrow A}(0) \rightarrow 0$, $G_{ir} < \Delta G_{rev}^{M \rightarrow A}(1)/2$; г – температурный гистерезис МП при, $\Delta G_{rev}^{M \rightarrow A}(0) \neq 0$, температуры $M_s, M_f, A_s, A_f < T_0$

Однако в обычных условиях даже в монокристаллах не реализуется МП с единственной межфазной границей раздела, что приводит к накоплению упругой энергии в ходе прямого МП. В предположении Тонга-Веймана упругая энергия не генерируется при зарождении первой пластины мартенсита при $T = M_s$ и, соответственно, для последней пластины мартенсита при обратном МП при $T = A_f$ $\Delta G_{rev}^{M \rightarrow A}(0) \rightarrow 0$. Поэтому упругая энергия не оказывает влияние на положение точек M_s и A_f относительно T_0 и выполняется условие Тонга-Веймана:

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2}.$$

Температуры M_f и A_s определяются соотношением накопленной упругой энергией в ходе прямого МП $\Delta G_{\text{rev}}^{A-M}(1)$ и диссипацией энергии $\Delta G_{\text{ir}}^{A-M}$. Если выполняется условие $\Delta G_{\text{ir}}^{A-M} > \Delta G_{\text{rev}}^{A-M}(1)/2$, то наблюдается термоупругое МП 1-го типа по классификации Тонга-Веймана, при этом $A_s > M_s$ (рисунок 1.5 б). Термоупругое МП 2-го типа по классификации Тонга-Веймана реализуется, когда выполняется условие $\Delta G_{\text{ir}}^{A-M} < \Delta G_{\text{rev}}^{A-M}(1)/2$ и $A_s < M_s$ (рисунок 1.5 в) [5]. В случае, когда упругая энергия $\Delta G_{\text{rev}}^{M-A}(0) \neq 0$ температуры $M_s, M_f, A_s, A_f < T_0$ (рисунок 1.5 г).

1.2.2 Мартенситное превращение под нагрузкой

МП может происходить при изменении таких факторов, как температуры, приложенных напряжений, пластической деформации и магнитного поля. В зависимости от данных причин воздействия выделяют различные типы мартенсита: мартенсит охлаждения, мартенсит напряжения и мартенсит деформации.

Мартенсит, который самопроизвольно возникает при температуре ниже температуры начала МП M_s , называется мартенситом охлаждения [9]. В данном случае образуются различные мартенситные кристаллы с разной ориентацией, которые формируются в самоаккомодирующую структуру с минимальной упругой деформацией вариантов мартенсита. В сплаве CuAlNi существует 24 варианта расположения решетки мартенсита относительно решетки аустенита [5].

Мартенсит напряжения образуется под действием приложенных напряжений путем точно таких же процессов зарождения и роста, что и при возникновении мартенсита охлаждения из ненапряженного и недеформированного аустенита. При этом нарушается самоаккомодирующая структура мартенсита и под действием напряжения происходит рост только того варианта мартенсита, который благоприятно ориентирован к внешней нагрузке, рост других вариантов подавляется [3, 5, 9, 33]. Мартенсит напряжения возникает при температуре выше M_s .

Выше M_s , согласно термодинамике, воздействие внешних сил на МП можно представить следующим образом [3, 5]:

$$\Delta G^S = m_1^p \tau + m_1^n \sigma_n, \quad (1.12)$$

где ΔG^S – работа внешних сил, под действием которых происходит МП; σ_n и τ – перпендикулярная и параллельная плоскости габитуса компоненты напряжений; m_1^p – величина сдвига в габитусной плоскости при МП и $m_1^n = \Delta V / V$ – относительное изменение объема при МП. Если $\Delta G^S > 0$, то внешние силы содействуют МП; если $\Delta G^S < 0$, то, наоборот, внешние силы препятствуют МП. При растяжении величина $\sigma_n > 0$, а при сжатии $\sigma_n < 0$. Следовательно, знак второго члена в правой части уравнения (1.12) изменяется в зависимости от знака напряжения. Знак первого члена положителен. Поэтому сдвиговая компонента приложенных напряжений в плоскости габитуса содействуют превращению, а нормальная компонента напряжений влияет в зависимости от знака приложенных напряжений и знака объемных изменений. [3, 5]. Для случая одноосного растяжения или одноосного сжатия уравнение (1.10) можно представить в виде:

$$\Delta G^S = \frac{1}{2} |\sigma_a| \{ m_1^p \sin 2\psi \pm m_1^n (1 + \cos 2\psi) \}, \quad (1.13)$$

где σ_a – приложенное напряжение, ψ – угол между осью образца и нормалью к плоскости габитуса. Положительный или отрицательный знак выражения в скобках зависит от того, являются ли внешние напряжения напряжениями растяжения или сжатия. В сплаве CuAlNi при охлаждении формируются 24 варианта мартенсита, которые имеют различную ориентацию. При действии внешних напряжений будут расти варианты мартенсита с плоскостью габитуса наиболее оптимально расположенной для релаксации внешних напряжений при деформации формы при МП. Температура начала МП M_s повышается при действии внешнего напряжения, что экспериментально обнаружено во многих сплавах с термоупругими МП. Повышение точки M_s , обусловленное одноосным напряжением является термодинамическим эффектом [3, 5].

При описании состояния кристалла, растянутого под действием напряжения обычную энтальпию H и свободную энергию G заменяют функциями состояния

H^* и G^* (рисунок 1.6). В координатах силы F и удлинения L функции выглядят следующим образом [3, 5]:

$$\begin{aligned} H &= U + PV & H^* &= U + PV - FL = H - H_{\text{mech}} \\ G &= U + PV - TS & G^* &= U + PV - TS = G - G_{\text{mech}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

Таким образом, при постоянном давлении разность свободных энергий двух фаз в условиях упругих деформаций:

$$\Delta G^{*A-M} = \Delta H^{*A-M} - T\Delta S^{A-M}. \quad (1.15)$$

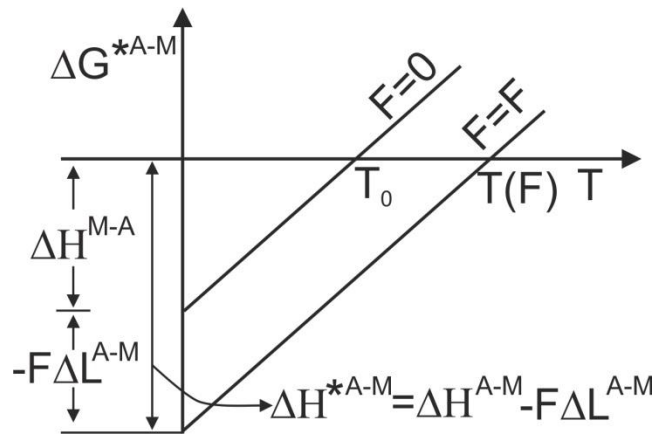


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость разности свободных энергий Гиббса двух фаз при одноосном нагружении [29]

Тогда условие равновесия запишется как:

$$\Delta G^{*A-M} = 0, \quad \frac{\Delta H^{*A-M}}{T_0(F)} = \Delta S^{A-M}, \quad (1.16)$$

где $T_0(F)$ – равновесная температура обеих фаз при действии силы F .

Так как свободная энергия G^* определяется при постоянном давлении двумя величинами – T и F , то можно рассмотреть равновесное состояние аустенитной и мартенситной фаз при температуре T под действием силы F , при изменении $T \rightarrow T + dT$ и $F \rightarrow F + dF$. В этом случае T и F не являются независимыми. Из уравнения 1. 16:

$$dG^{*A} = dG^{*M} \quad (1.17)$$

изменение этих переменных ограничивается условием:

$$-S^A dT - L^A dF = -S^M dT - L^M dF. \quad (1.18)$$

Поэтому

$$\frac{dF}{dT} = -\frac{\Delta S^{A-M}}{\Delta L^{A-M}} = -\frac{\Delta H^{*A-M}}{T_0(F)L^{A-M}}, \quad (1.19)$$

это уравнение соответствует уравнению Клапейрона-Клаузиуса, которое характеризует соотношение между температурой и давлением при фазовом превращении первого рода.

Так как $V_0 = A_0 L_0$, $\sigma = \frac{F}{A_0}$, $\varepsilon_0^{A-M} = \frac{\Delta L^{A-M}}{L_0}$, где A_0 – площадь поперечного

сечения кристалла, то уравнение (1.19) запишется как:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{A-M}}{\varepsilon_0^{A-M}} = -\frac{\Delta H^{*A-M}}{T_0^{A-M} \varepsilon_0^{A-M}}. \quad (1.20)$$

где ΔS и ΔH – изменение энтропии и энтальпии при МП на единицу объема, T_0^{A-M} – температура равновесия фаз, ε_0^{A-M} – деформация формы кристалла при превращении.

Из уравнения (1.20) видно, что под действием напряжения $d\sigma$ температуры МП должны смещаться в область более высоких температур на величину dT . Эксперимент показывает, что все мартенситные точки M_s , M_f , A_s , A_f смещаются в сторону более высоких температур пропорционально σ . Поэтому допустимо с помощью уравнения (1.20) описывать изменение температуры M_s при изменении внешнего напряжения. Таким образом, при $T > M_s$ МП может быть вызвано внешним напряжением при постоянной температуре и чем дальше температура испытания от M_s , тем выше напряжения, необходимые для образования мартенсита под нагрузкой при фиксированных ε_{tr}^{A-M} и ΔH . В работах [23–25] показано, что ε_{tr}^{A-M} зависит от ориентации кристалла и способа деформации, и в полном согласии с соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1.20) установлена зависимость $\sigma_{0.1}$ для образования мартенсита под нагрузкой от ориентации кристалла при одной температуре испытания и в кристаллах одной ориентации зависимость $\sigma_{0.1}$ от способа деформации – растяжения/сжатия.

На рисунке 1.7 схематично представлена зависимость напряжений мартенситного сдвига и предела текучести от температуры. Обычно на данной зависимости можно выделить три стадии, которые например, наблюдаются в моно- и поликристаллах сплавов TiNi, NiFeGa, CoNiGa [23–25].

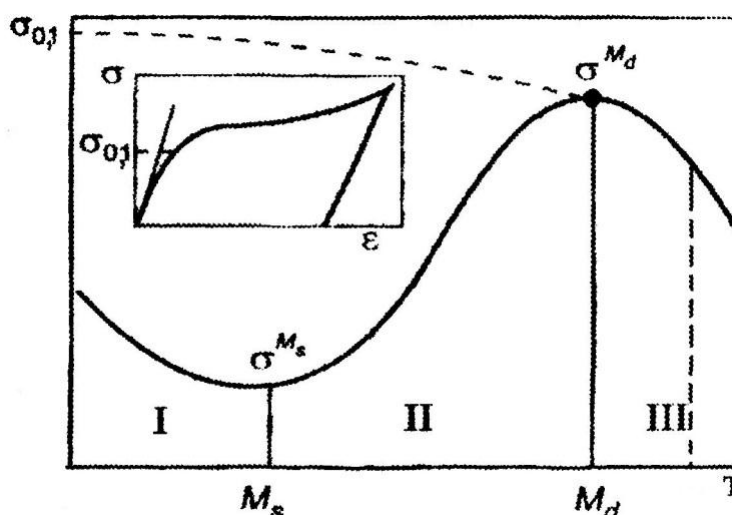


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение зависимости предела текучести $\sigma_{0.1}$ от температуры в сплавах Ti–Ni [3]

Стадия I (рисунок 1.7), которая находится при температуре $T < M_s$, характеризуется нормальной температурной зависимостью $\sigma_{0.1}(T)$, то есть с увеличением температуры испытания $\sigma_{0.1}$ уменьшаются. Данная стадия связана с температурной зависимостью напряжений, необходимых для переориентации кристаллов мартенсита охлаждения. Минимум напряжения на зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ оказывается близким к M_s . Напряжения $\sigma_{0.1}(T)$ при $T = M_s$ необходимые для начала МП должны быть равны нулю, так как при данной температуре движущая сила превращения является достаточной для преодоления сопротивления движению межфазной границы. Однако, как показывают экспериментальные данные на сплавах TiNi, NiFeGa, CoNiGa, напряжения при температуре M_s имеют минимальные значения отличные от нуля. Так, например, в сплавах $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ напряжения при температуре M_s составляют 20 МПа [24], а в сплавах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 30 МПа [23] (рисунок 1.8). Это связано с тем, что под действием напряжения

самоаккомодирующая структура подавляется и происходит рост только одного варианта мартенсита, который благоприятно ориентирован к внешней нагрузке. В этом случае происходит увеличение упругой деформации мартенсита, и поэтому напряжения, необходимые для начала развития МП под нагрузкой при температуре $T = M_s$, не равны нулю [3–5].

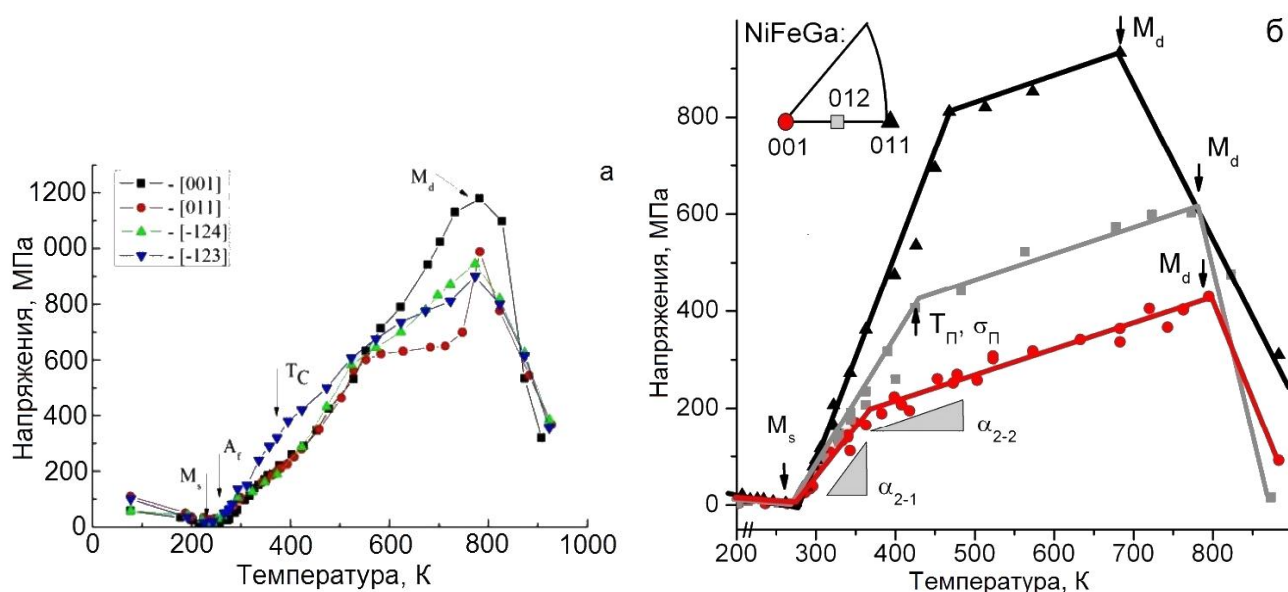


Рисунок 1.8 –Зависимость критических напряжений от температуры в монокристаллах сплава а) $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ [24] при сжатии и б) $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ при растяжении [23]

Стадия II (рисунок 1.7) при $M_s < T < M_d$ (M_d – температура, при которой напряжения образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям начала пластической деформации высокотемпературной фазы) характеризуется аномальной зависимостью, то есть происходит увеличение $\sigma_{0.1}$ с ростом температуры. Обычно в ГЦК сплавах, не испытывающих МП, наблюдается нормальная зависимость, когда с ростом температуры испытания напряжения падают. Данная стадия связана с развитием МП под нагрузкой и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (соотношение 1.20). Температурная зависимость, согласно соотношению Клапейрона-Клаузиуса, определяется величиной $\alpha = d\sigma/dT$. Величина $\alpha = d\sigma/dT$, как показано на рисунке 1.8, зависит от

ориентации кристалла и способа деформации. Максимальные значения напряжений $\sigma_{0.1}$ для этой стадии достигаются при температуре M_d [3–5].

На рисунке 1.7 стадия III при $T > M_d$ связана с деформацией высокотемпературной фазы и характеризуется нормальной температурной зависимостью предела текучести. При температуре выше M_d мартенсит напряжения не возникает, и $\sigma_{0.1}$ в этом температурном интервале – это напряжения, необходимые для начала пластической деформации высокотемпературной фазы.

Однако МП может наблюдаться и при температурах выше M_d после некоторой величины пластической деформации. В этом случае образуется третий тип мартенсита, который называется мартенситом деформации. Мартенсит деформации возникает под воздействием пластических сдвигов, подготовленных пластической деформацией, в которых его зарождение облегчено. Морфология мартенсита деформации, его пространственное распределение и температурная зависимость его количества существенно отличаются от мартенсита охлаждения и мартенсита напряжения [9, 33].

Условия возникновения мартенсита напряжения и деформации иллюстрирует схема Олсона–Коэна, дополненная результатами более поздних исследований (рисунок 1.9). Выше M_s термодинамический стимул недостаточен для самопроизвольного образования мартенсита, но возникновение его становится возможным при действии напряжений, изменяющих термодинамические потенциалы фаз [9, 33].

С повышением температуры по мере приближения к точке T_0 термодинамический стимул уменьшается. Следовательно, чтобы вызвать мартенситное превращение, необходимо прикладывать все больше напряжения. На приведенной схеме росту напряжений, необходимых для начала образования мартенсита, соответствует участок ab , который соответствует стадии II на рисунке 1.7 и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1.20).

При достижении некоторой температуры M_d , прикладываемые напряжения для зарождения и роста мартенсита достигают σ^γ , где происходит пластическая

деформация аустенита (σ^y – предел текучести аустенита). Поэтому при температурах выше M_d пластическая деформация аустенита начинается раньше (при меньших напряжениях), чем становится возможным образование мартенсита напряжений. Существует определенная температура M_d^e (рисунок 1.9) выше которой невозможно получить ни мартенсит напряжения, ни мартенсит деформации и происходит пластическая деформация аустенита [9, 33].

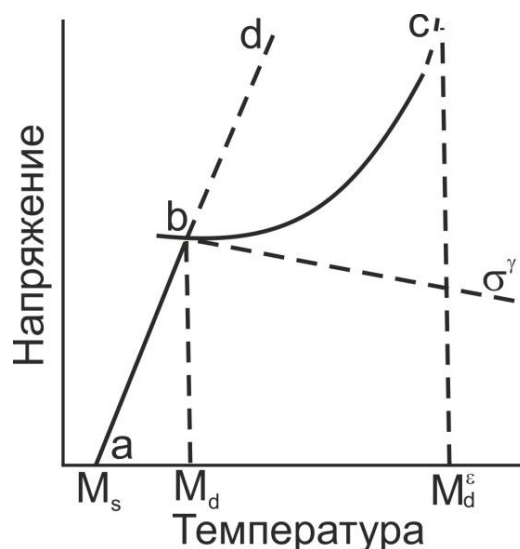


Рисунок 1.9 – Условия начала образования мартенсита напряжений в «упругой» области (ab , $\sigma < \sigma^y$), в пластической области (bd) и мартенсита деформации (bc) (схема по Олсону-Коэну) [9, 33]

Для того чтобы вызвать мартенситное превращение выше M_d необходимо достигнуть или превысить напряжения σ^y . Согласно рисунку 1.9, напряжения, вызвавшие мартенситное превращение при температуре M_d становятся равными пределу текучести σ^y . При более высоких температурах напряжения σ^y растут до тех пор пока не достигнут температуры M_d^e . Важно отметить, что при температурах выше M_d пластическая деформация начинается при меньших напряжениях, чем образование мартенсита напряжений. Мартенсит деформации возникает под действием пластических сдвигов, подготовленных пластической деформацией, в которых его зарождение облегчено. Следовательно, превращение выше M_d является мартенситом деформации [9, 33].

Во многих сплавах, таких как Ti–Ni, Co–Ni–Ga, Ni–Fe–Ga [23–25] обнаружены термоупругие МП, происходящие либо при изменении температуры, либо при воздействии внешней нагрузки, которые обеспечивают практически полное восстановление формы α , значит, играют основную роль при проявлении ЭПФ и СЭ.

1.3 Кристаллография мартенситных превращений в сплавах на основе железа

В сплавах на основе железа γ -аустенит (γ – гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)) превращается в три типа мартенсита с различными кристаллическими структурами в зависимости от легирующих элементов и состава сплава: γ – α (α') (α – объемноцентрированная кубическая или (α') – объемноцентрированная тетрагональная решетка (ОЦК или ОЦТ)), γ – ε (ε – гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ)) (рисунок 1.10) и γ –ГЦТ (ГЦТ – гранецентрированный тетрагональный мартенсит. Самый распространенный в сплавах на основе железа является α' -мартенсит, который формируется в Fe–C и Fe–Ni сплавах. ε -мартенсит формируется только в сплавах с низкой энергией дефекта упаковки аустенита, например Fe–Ni–Cr и в сплавах Fe–Mn–Si с высоким содержанием Mn. ГЦТ-мартенсит очень редкий и был обнаружен только в Fe–Pd и Fe–Pt сплавах [34, 35].

Мартенситный переход γ – ε (рисунок 1.10 б) происходит сдвиговым механизмом. Перестройка из ГЦК в ГПУ решетку при γ – ε -МП получается из решетки аустенита любым из трех простых сдвигов на $(a/6) \langle 11\bar{2} \rangle_\gamma$ (т. е. движением любой из трех частичных дислокаций Шокли) по каждой второй из семейства параллельных плотноупакованных плоскостей $\{111\}_\gamma$. Такая деформация представляет собой деформацию с инвариантной плоскостью – плоскостью скольжения $\{111\}_\gamma \parallel (001)_\varepsilon$, по которой при этом сохраняется – и макроскопически, и микроскопически – сопряжение двух решеток: атомный объем при таких превращениях меняется мало, соответственно мало меняется и межатомное расстояние в плотноупакованных направлениях $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma \parallel \langle 100 \rangle_\varepsilon$ [6].

Кристаллографический результат сдвига – превращение порядка упаковки атомных слоев $\{111\}_\gamma$ типа ABCABC в порядок упаковки таких же плотных слоев $(001)_\varepsilon$ типа ABAB – не зависит от выбора того или иного из трех направлений сдвига $\langle 11\bar{2} \rangle_\gamma$, лежащих в данной плоскости $\{111\}_\gamma$. Поэтому в разных смещающихся атомных слоях сдвиг может происходить и в разных направлениях, и если для сдвига последовательно используются все три направления $\langle 11\bar{2} \rangle_\gamma$, то векторы образуют замкнутый треугольник, т. е. обеспечивается практически полное сохранение формы превращенной области и, следовательно, сравнительно низкие затраты на упругую энергию искажений при образовании кристалла ε -мартенсита [6].

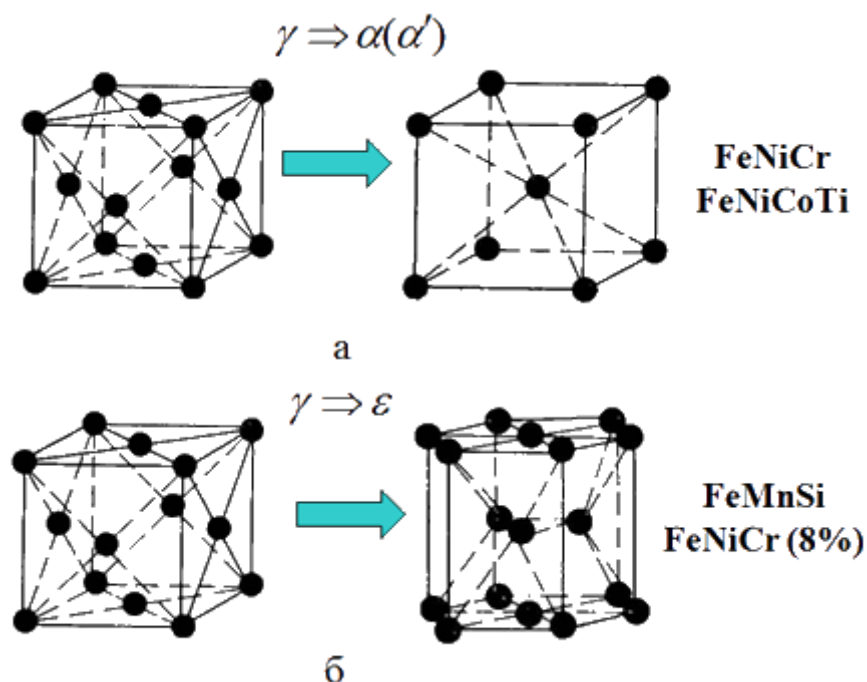


Рисунок 1.10 – Типы мартенситного перехода в сплавах на основе железа а) $\gamma-\alpha'$, б) $\gamma-\varepsilon$ [8]

При анализе кристаллографических закономерностей мартенситного перехода $\gamma-\alpha(\alpha')$ авторами используются две модели. Первая модель перехода ГЦК-решетки в ОЦК происходит с использованием, так называемой деформации Бейна [6, 9, 28, 36] и вторая известна в литературе как дислокационная двухсдвиговая модель Боргерса – Бюргерса [6, 33].

Наиболее просто деформацию решетки при этом превращении можно представить, используя так называемую деформацию Бейна (рисунок 1.11) [5, 9, 28, 36].

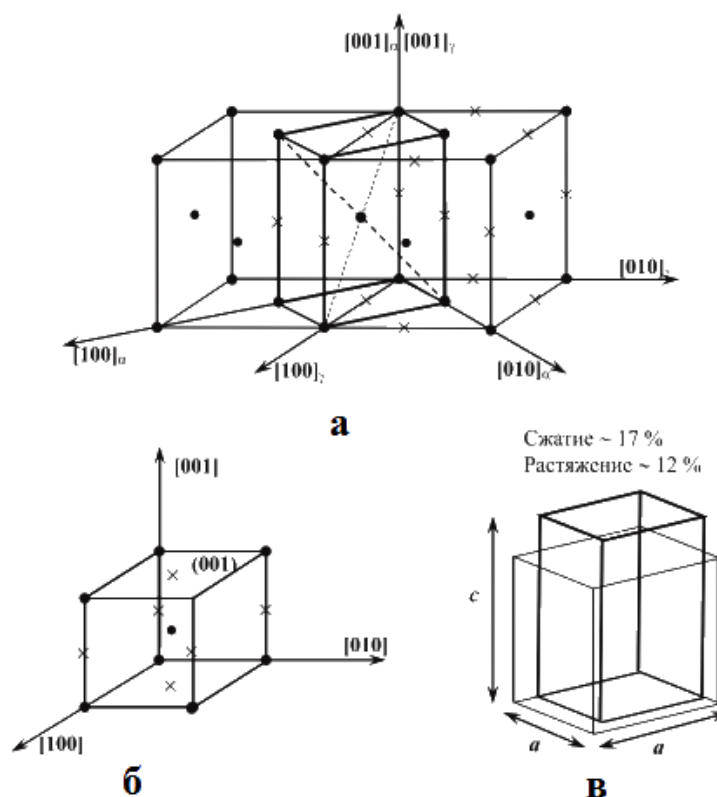


Рисунок 1.11 – Схема перестройки решетки ГЦК в ОЦК: а – выделенная ячейка ОЦТ-решетки (жирная линия) в ГЦК-решетке аустенита; б – реальная ячейка ОЦТ-решетки мартенсита; в – деформация Бейна, превращающая формально выделенную в аустените ячейку ОЦТ-решетки (жирная линия) в реальную ячейку ОЦТ-решетки мартенсита [36]

Возьмем две смежные элементарные ячейки аустенита и выделим в них объемно-центрированную тетрагональную ячейку, большая сторона которой параллельна оси $[001]_\gamma$. На рисунке 1.11 а эта ячейка показана жирными линиями. Степень тетрагональности ее велика и составляет $\sqrt{2}:1 = 1.43$. Если эту тетрагональную ячейку сжимать вдоль направления $[001]_\gamma$ и одновременно растягивать по направлениям $\langle 110 \rangle_\gamma$ то ее тетрагональность будет уменьшаться и в пределе получим ячейку ОЦК-решетки. Аналогичным образом можно выделить тетрагональные ячейки, большие стороны которых будут параллельны осям $[010]_\gamma$

и $[100]_\gamma$, и при помощи деформации Бейна трансформировать их в ячейки решетки мартенсита (рисунок 1.11). Следовательно, при мартенситном превращении в аустените можно указать три равноценных направления (оси) бейновской деформации [6, 9, 28, 36].

Курдюмовом Г.В. экспериментально установлено, что кристаллическая решетка образующего мартенсита закономерно ориентирована по отношению к решетке исходной фазы. Для сплавов на основе железа установлены следующие основные ориентационные соотношения [6, 9].

1. Ориентационные соотношения Курдюмова-Закса (о.с. К-3):

$$\begin{aligned} \{011\}_\alpha &\parallel \{111\}_\gamma \\ \langle 111 \rangle_\alpha &\parallel \langle 101 \rangle_\gamma \end{aligned}$$

Такая взаимная ориентировка решеток наиболее полно удовлетворяет принципу структурного соответствия. Плоскости типа $\{111\}_\gamma$ и $\{011\}_\alpha$ являются плотнейшими по упаковке атомов в решетках ГЦК и ОЦК соответственно и наиболее близки между собой по строению. Направления типа $\langle 101 \rangle_\gamma$ в решетке ГЦК имеют плотнейшую упаковку атомов, как и направления типа $\langle 111 \rangle_\alpha$ в решетке ОЦК. В решетке ГЦК существуют четыре кристаллографически равноценные плоскости $\{111\}_\gamma$, которым параллельна плоскость $\{011\}_\alpha$. Кроме того, в решетке ГЦК можно указать шесть кристаллографически эквивалентных направлений $\langle 101 \rangle_\gamma$, которым в решетке мартенсита будут параллельны направления $\langle 111 \rangle_\alpha$. Следовательно, существует 24 способа (варианта) расположения решетки мартенсита относительно решетки аустенита.

2. Ориентационные соотношения Нишиямы (о.с. Н):

$$\begin{aligned} \{011\}_\alpha &\parallel \{111\}_\gamma \\ \langle 011 \rangle_\alpha &\parallel \langle 211 \rangle_\gamma \end{aligned}$$

Ориентационные соотношения Нишиямы отличаются от ориентационных соотношений Курдюмова-Закса поворотом решетки мартенсита относительно направления $\langle 011 \rangle_\alpha$ на угол около 6° в плоскости, параллельной $\{111\}_\gamma$, при этом число возможных эквивалентных ориентировок мартенсита уменьшается с 24 до 12 [6, 9].

Согласно дислокационной двухсдвиговой модели Боргерса-Бюргерса перестройка решетки аустенита в решетку мартенсита происходит 2 сдвигами (рисунок 1.12). Первый сдвиг состоит в смещении плоскостей $(111)_\gamma$ в направлении $[\bar{2}11]_\gamma$. Чередование плоскостей $(111)_\gamma$ ABCABC в результате переходит в чередование ABABAB, соответствующее чередованию плоскостей $(001)_\epsilon$ в ГПУ или $(011)_\alpha$ в ОЦК решетке (рисунок 1.12). Второй небольшой сдвиг – в плоскости $(\bar{2}11)_\gamma \parallel (2\bar{1}\bar{1})_\alpha$, перпендикулярной $(111)_\gamma$, и в направлении $[0\bar{1}1]_\gamma \parallel [1\bar{1}1]_\alpha$ – приводит к изменению угла между плотноупакованными направлениями от 120° до 109.5° (или от 60° до 70.5°) [6].

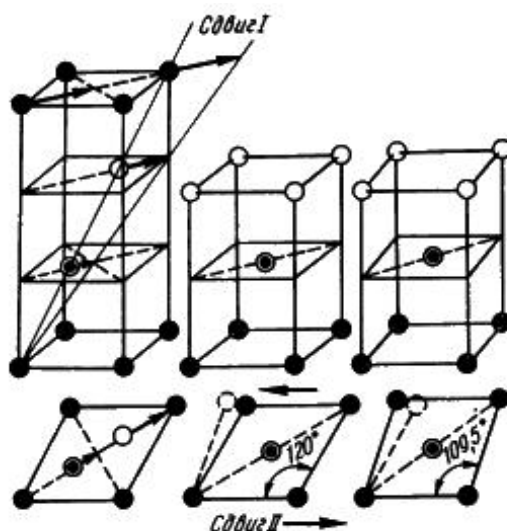


Рисунок 1.12 – Схема перестройки решетки ГЦК→ОЦК согласно дислокационной двухсдвиговой модели Боргерса-Бюргерса [6].

Даже из краткого описания структуры мартенсита следует, что образование новой фазы как при $\gamma \rightarrow \alpha(\alpha')$, так и при $\gamma \rightarrow \epsilon$ МП, сопровождается появлением дефектов кристаллической решетки. Тип дефектов, возникающих в мартенсите при фазовом превращении, зависит от температуры превращения и связанного с ней соотношения критических напряжений скольжения и двойникования. Если критические напряжения скольжения меньше критического напряжения

двойникования, то аккомодация осуществляется скольжением, а в противном случае – двойникованием [1–6].

Двойникование $\langle 11\bar{1} \rangle \{112\}$ это обычная система двойникования в ОЦК кристаллах, которая например, наблюдается при ГЦК-ОЦК МП в сплаве типа Fe–31%Ni, мартенситная структура которых к настоящему времени хорошо изучена. В структуре кристаллов тетрагонального мартенсита высокоуглеродистых сталей Fe–3Cr–1.5C, Fe–10Cr–1C помимо двойников превращения системы $\{112\} \langle 111 \rangle$ (в мидрибе) обнаружены двойники системы $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle$ [36–39].

На рисунке 1.13 схематично показана геометрия двойникования по плоскости (101) тетрагональной решетки с осью С [001]. Если атом с координатами (1, 1, 1) смещается по стрелке $\bar{b}$ на определенное (зависящее от степени тетрагональности) расстояние (рисунок 1.13 б), то расположение атомов выше плоскости (101) станет зеркально-симметричным по отношению к атомам ниже плоскости (101), то есть возникает двойниковая ориентация. Сдвиг по стрелке $\bar{b}$, как видно из рисунка 1.13 есть сдвиг в плоскости (101) в направлении [101]. Аналогично можно продвойниковать кристалл и по другим плоскостям $\{110\}$, не содержащим оси тетрагональности [001]. Такое двойникование должно осуществляться достаточно легко, поскольку требует очень малого абсолютного сдвига [37]:

$$b = \frac{a(\Gamma^2 - 1)}{\sqrt{\Gamma^2 + 1}}, \quad (1.21)$$

где a – меньший параметр решетки и $\Gamma = c/a$ – степень тетрагональности.

Величина сдвига при двойниковании определяется из условия, что сдвиг $\bar{b}$ проходит по каждой атомной плоскости $\{101\}$, не содержащей ось С. Поскольку межплоскостное расстояние $d_{101} = \frac{c}{\sqrt{\Gamma^2 + 1}}$, относительный сдвиг при двойниковании по системе $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle$:

$$S = \frac{b}{d_{101}} = \frac{\Gamma^2 - 1}{\Gamma}. \quad (1.22)$$

Например, при $c/a = 1.07$ (что соответствует 1.5 % C в стали) $s = 0.135$, тогда как при двойниковании по $\{112\} \langle 111 \rangle$ $s = 0.7$ [37].

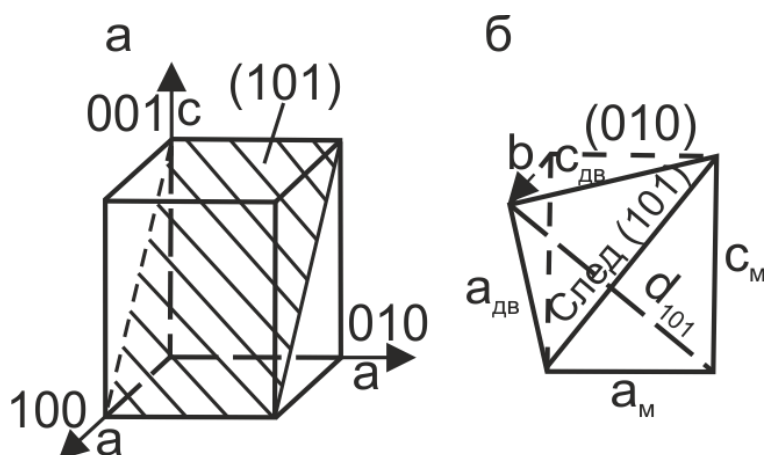


Рисунок 1.13 – Геометрия двойникования тетрагональной решетки по плоскости $(101)[\bar{1}01]$: а – общий вид ячейки; б – вид на грань (010) [37]

При γ - $\alpha(\alpha')$ МП в сплавах на основе железа габитусная плоскость пластины (граница раздела фаз или плоские границы мидриба) имеет несколько (в зависимости от состава) устойчивых ориентировок относительно кристаллографических осей γ - и α' -фаз. В системах Fe–C, Fe–Ni наблюдаются габитусные плоскости $\{252\}_A$ и $\{259\}_A$. Пластина с габитусом $\{225\}_A$ состоит из тонких пластинок (110) двойников превращения, у которых чередуются главные оси $[100]$ и $[010]$, а габитус $\{259\}_A$ характерен для двойникования $\{112\} \langle 111 \rangle$ [28].

Существует три возможных варианта мартенсита для γ - α' -МП, которые представлены в таблице 1.1 [20].

Используя соответствующие параметры решетки по Бейну, которые представлены в таблице 1.1, можно рассчитать деформацию превращения для γ - α' -МП при деформации растяжением, используя теорию минимизации энергии.

Теоретические значения деформации превращения также рассчитываются на основе теории деформации решетки [20], в которой предполагается, что монокристалл аустенита полностью превращается в монокристалл мартенсита.

Этот метод дает три главных деформации решетки (ε_1 , ε_2 и ε_3), которые определяются следующим образом:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{\sqrt{2}a - a_0}{a_0}, \quad \varepsilon_3 = \frac{c - a_0}{a_0} \quad (1.23)$$

Таблица 1.1 – Соответствие решеток аустенита и мартенсита для сплавов $\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Co}_{17}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_{2.5}$ (М и А обозначены мартенсит и аустенит, соответственно) [20]

	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
[001]М	[011]А	[011]А	[101]А
[010]М	$[\bar{1}10]$ А	$[0\bar{1}1]$ А	$[\bar{1}01]$ А
[001]М	[001]А	[001]А	[010]А

В монокристаллах величина обратимой деформации при проявлении ЭПФ и СЭ зависит от ориентации кристаллов и способа деформации. На рисунке 1.14 представлены теоретические значения деформации превращения для сплава FeNiCoTi при γ - α' -МП, полученные с образованием сдвойникового варианта мартенсита CVP ε_{CVP} и последующего раздвойникования $\varepsilon_{\text{CVP}+\text{detwin}}$ при растяжении/сжатии для разных ориентаций. Ориентации подразделяются на два класса: первый класс, где раздвойникование подавлено по геометрическим причинам и ε_0 определяется только деформацией, связанной с образованием сдвойникового варианта мартенсита (CVP) – ε_{CVP} . К таким ориентациям относится, например, ориентация [001] при деформации растяжением, где $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{CVP}} = 8.7 \%$. Во втором классе ориентации CVP-вариант мартенсита может раздвойниковаться под действием внешних приложенных напряжений. Так, например, при растяжении в [011]-ориентации деформация превращения определяется $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{CVP}} + \varepsilon_{\text{detw}} = 4.1 \% + 4.6 \% = 8.7 \%$ [15].

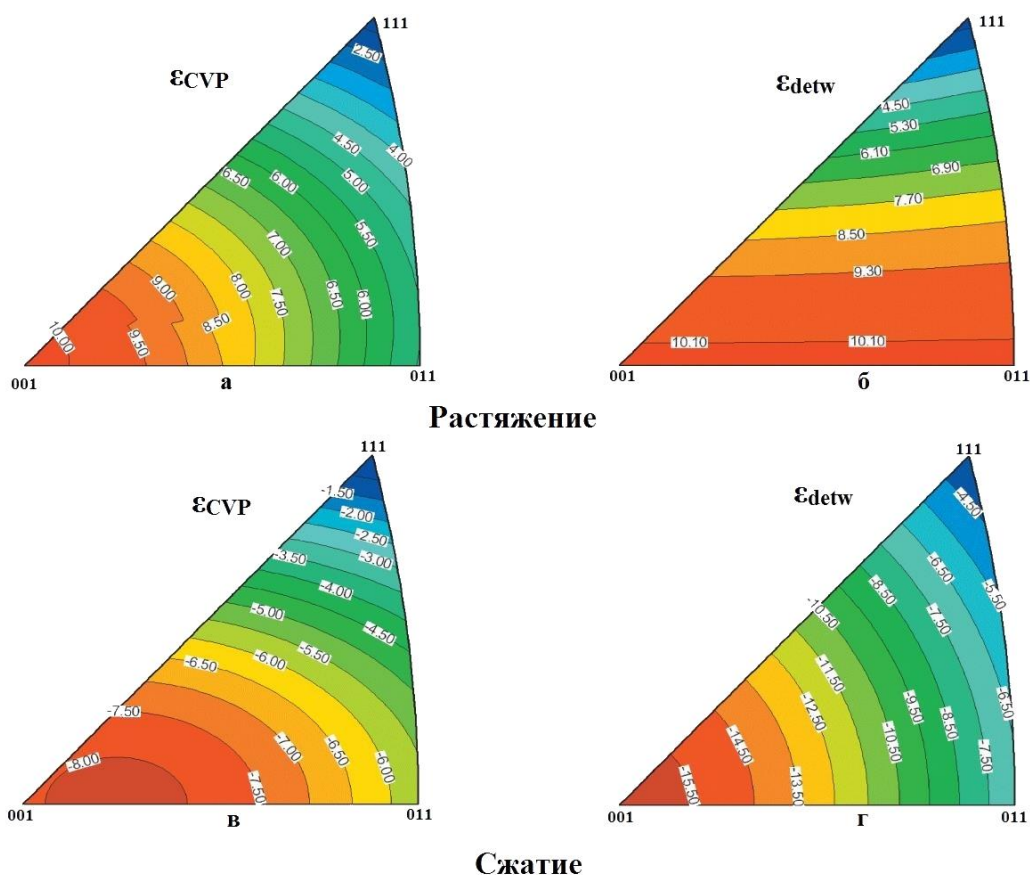


Рисунок 1.14 – Зависимость деформации превращения от ориентации для монокристаллов FeNiCoTi с учетом образования CVP структуры: при деформации растяжением (а), при деформации сжатием (в); с учетом деформации раздвойникования: при растяжении (б) и при сжатии (г) [15]

Таким образом, на основе феноменологической теории МП были рассчитаны теоретические значения деформации превращения для сплава на основе железа. В отличие от поликристаллов, в монокристаллах возможно провести экспериментальную проверку выводов кристаллографической теории МП.

1.4 Механизмы эффекта памяти формы и сверхэластичности

Деформационное поведение сплавов TiNi, CoNiGa, NiFeGa, и т. д. существенно отличается от деформационного поведения обычных металлов и сплавов [23–25]. В обычных металлах и сплавах под действием напряжения деформация осуществляется либо скольжением, либо двойникованием. В сплавах с термоупругими превращениями при понижении температуры или под

действием напряжения происходит развитие прямого МП, а при снятии нагрузки или нагреве – обратное МП, что является практически важными особенностями их механического поведения и приводит к проявлению ЭПФ и СЭ [1–10, 40, 41].

ЭПФ – способность металла или сплава при нагреве выше A_f возвращать, приобретенную ранее в мартенситном состоянии деформацию, и восстанавливать форму [1–10, 40, 41].

СЭ – способность сплава испытывать в процессе нагружения значительную по величине неупругую деформацию, которая возвращается полностью при снятии нагрузки [1–10, 40, 41].

В общем случае в сплавах, которые испытывают термоупругие МП можно наблюдать различные типы кривых $\sigma(\epsilon)$, которым соответствуют различные механизмы деформации (рисунок 1.15) [1–10, 40, 41].

В интервале температур $T < M_f$ (на схеме I) образцы содержат только мартенситную фазу, поэтому после упругой деформации мартенситной фазы, деформация развивается путем перемещения двойниковых границ внутри кристаллов мартенсита, и идет рост кристаллографических вариантов мартенсита, которые имеют максимальные значения фактора Шмида [3, 5].

При $M_f < T < M_s$ (на схеме II) под действием напряжений происходит рост ранее образованных и зарождение новых кристаллов мартенсита. В этом интервале температур деформация идет по такому же механизму, как и в интервале I. В интервале температур I и II обратного превращения не происходит при снятии нагрузки и имеет место остаточная деформация (рисунок 1.15). При нагреве выше A_f (на схеме 1.15 пунктирная линия) деформация исчезает за счет обратного МП и наблюдается ЭПФ [3, 5].

В интервале III ($M_s < T < A_f$) и IV ($A_f < T < T_{CЭ}$) под действием нагрузки сначала наблюдается упругая деформация высокотемпературной фазы, затем начинается ориентированный рост кристаллов мартенсита под нагрузкой. Однако, в интервале температур III мартенсит термодинамически стабилен, поэтому при снятии нагрузки имеет место остаточная деформация, которая исчезает при нагреве до температуры превышающей A_f . В интервале IV наблюдается СЭ,

которая связана с возникновением мартенситных кристаллов под нагрузкой из высокотемпературной фазы и их обратным превращением в аустенит при снятии нагрузки, поскольку при данной температуре без действия нагрузки мартенсит термодинамически нестабилен [3, 5].

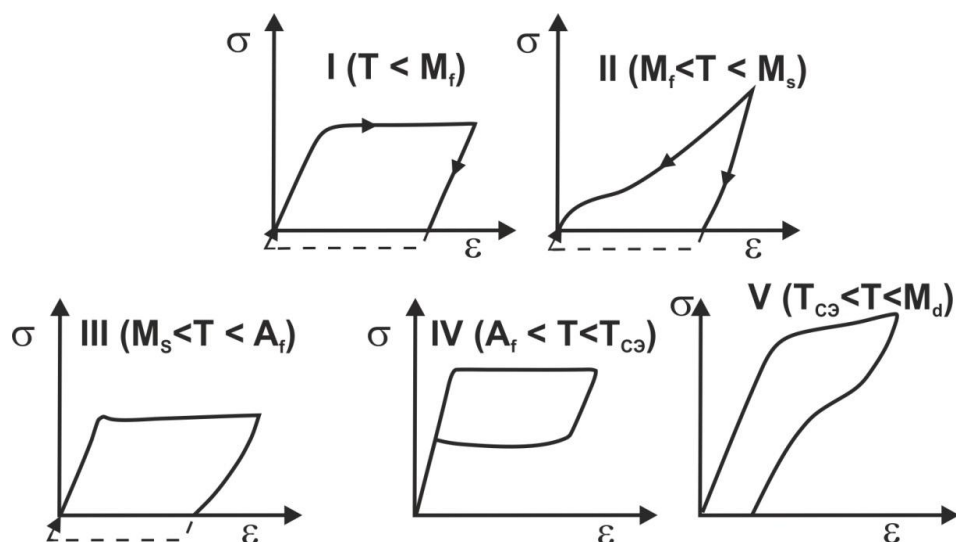


Рисунок 1.15 – Схема зависимости деформации монокристалла при охлаждении/нагреве при реализации ЭПФ [5]

Интервал температур V ($T_{сэ} < T < M_d$) – это область температур, в которой для начала превращения под нагрузкой требуются высокие напряжения, и превращение сопровождается деформацией исходной фазы. При снятии нагрузки наблюдается только частичный возврат деформации, остаточная деформация не исчезает даже при нагреве выше A_f [3, 5].

Значит, в одном образце может наблюдаться и ЭПФ, и СЭ в зависимости от температуры испытания. При температуре ниже M_s при деформации образца с последующим нагревом выше A_f наблюдается ЭПФ. СЭ наблюдается при температуре выше A_f , когда образец находится в мартенсите под действием нагрузки [3, 5].

ЭПФ может быть осуществлен двумя способами. Первый способ состоит в охлаждении кристалла без внешней нагрузки до температуры M_f . При этом в образце возникает самоаккомодирующая структура мартенсита. Образец в данном

случае сохраняет свои исходные размеры, но решетка аустенита превращается в решетку мартенсита (рисунок 1.16).

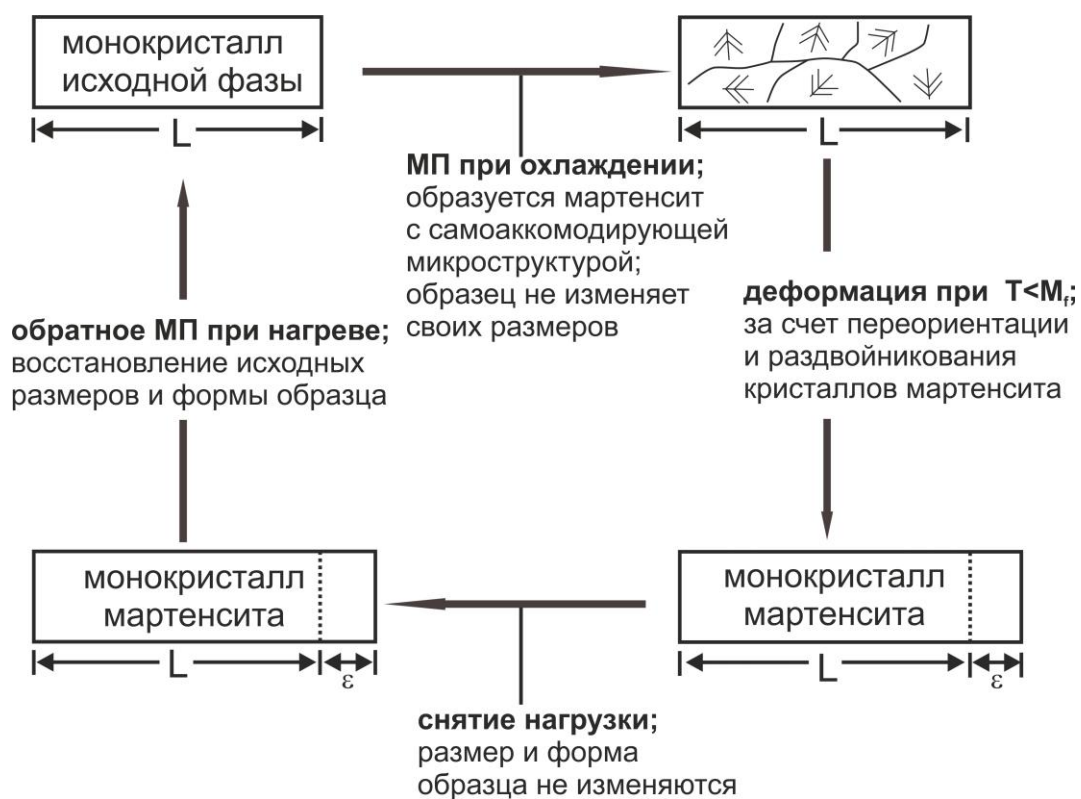


Рисунок 1.16 – Схема зависимости деформации монокристалла при охлаждении/нагреве при реализации ЭПФ [5]

Если после охлаждения образца при $\sigma = 0$ МПа к образцу приложить нагрузку, то при $T < M_f$ будет происходить макроскопическая деформация образца. При достаточно высоком внешнем напряжении происходит полное раздвойнивание преимущественного варианта мартенсита и образование монокристалла мартенсита в пределах монокристалла аустенита. При этом изменяется форма и размеры образца. Нагрев деформированного образца до $T > A_f$ приводит к образованию кристаллов исходной фазы с точно такой же ориентацией, какая была до охлаждения и деформации. В результате полностью восстанавливаются первоначальные размеры и форма образца (рисунок 1.16) [3, 5].

Существует еще один способ исследования ЭПФ. Вначале прикладываются напряжения к образцу, а уже потом охлаждается образец в интервале $M_s \div A_f$ (рисунок 1.17). При этом напряжения в цикле нагрев/охлаждение остаются постоянными. В этом случае при $T = M_s^\sigma$ будут сразу расти кристаллы мартенсита с благоприятной ориентацией относительно внешней нагрузки. МП будет сопровождаться деформацией превращения ε_{tr}^{A-M} . M_s^σ – температура начала МП под нагрузкой согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса определяется как [3, 5]:

$$dM_s(\sigma) = -\frac{\varepsilon_{tr}^{A-M} T_0}{\Delta H} d\sigma.$$

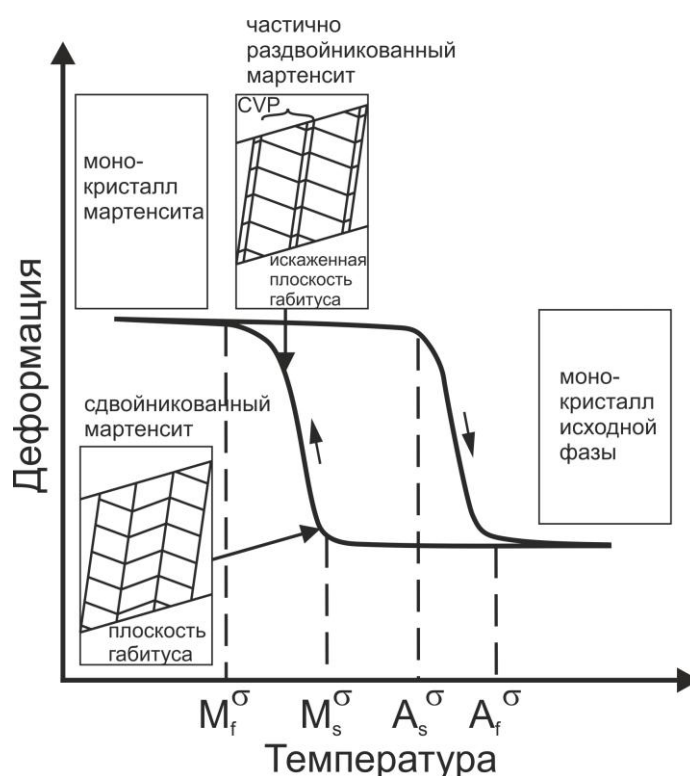


Рисунок 1.17 – Схема зависимости деформации монокристалла при охлаждении/нагреве при реализации ЭПФ [26]

Величина ε_{tr}^{A-M} и температура M_s^σ зависят от величины внешних приложенных напряжений, ориентации кристаллов и способа деформации [11–14]. При оптимальных значениях σ величина ε_{tr}^{A-M} оказывается равной деформации решетки для заданной ориентации кристалла. Это означает, что

конечное состояние при $T = M_f(\sigma)$ представляет собой монокристалл мартенсита, который при $T = A_f(\sigma)$ превращается в монокристалл аустенита.

Восстановление формы и при ЭПФ, и при СЭ происходит в результате обратного МП, таким образом, два этих эффекта имеют одну природу. Но условия, при которых происходит это превращение, различны. Важно отметить, что не все сплавы, которые проявляют ЭПФ, обладают СЭ [3, 5].

На рисунке 1.18 схематично показана область напряжений и температур, в которой наблюдается ЭПФ (область 1) и СЭ (область 2).

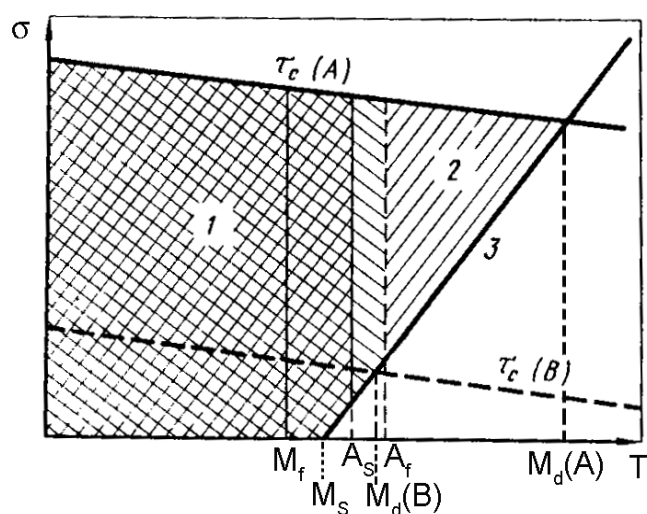


Рисунок 1.18 – Схема, иллюстрирующая условия возникновения эффектов памяти формы и сверхэластичности: 1 – эффект памяти формы; 2 – сверхэластичность; 3 – критическое напряжение, вызывающее образование мартенсита напряжений [2]

На рисунке 1.18 прямая (3) это напряжения, необходимые для начала МП под нагрузкой, которые с увеличением температуры испытания увеличиваются и описываются соотношением Клапейрона-Клаузиуса. Линии $\tau_c(A)$ и $\tau_c(B)$ это критические напряжения, которые необходимы для скольжения в высокотемпературной фазе для кристаллов (A) и (B), соответственно. Если кристаллы имеют низкий уровень критических скалывающих напряжений в исходной фазе $\tau_c(B)$, то тогда температуры $M_d(B) \approx A_f$. Таким образом, напряжения, которые необходимы для начала пластического течения в исходной

фазе $\tau_c(B)$ оказываются меньше, чем напряжения, необходимые для развития МП под нагрузкой. Значит, при температуре $T > A_f$ в кристаллах (B) будет наблюдаться пластическая деформация высокотемпературной фазы и область температур, в которых может возникать СЭ отсутствует. Другая картина наблюдается, если в кристаллах (A) имеются высокие критические скалывающие напряжения $\tau_c(A)$ и температура $M_d(A) > A_f$. А именно, при образовании мартенсита под нагрузкой не будет происходить скольжение дислокаций в высокотемпературной фазе, и будут создаваться условия для СЭ (область 2) [3, 5].

Таким образом, для появления СЭ, необходимо выполнение двух условий:

- температура $T_{СЭ}$, при которой наблюдается первая замкнутая петля СЭ – должна определяться по соотношению [42]:

$$T_{СЭ} \geq A_f + \sigma_{0.1}(M_s) \cdot \frac{dT}{d\sigma}. \quad (1.24)$$

- напряжения $\sigma_{0.1}(T)$, при которых будет наблюдаться СЭ должны быть больше величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и определяться по соотношению [42]:

$$\sigma_{0.1}(T) > \Delta\sigma(T) = 2 * \sigma_{0.1}(M_s) + \Delta T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (1.25)$$

Здесь $\sigma_{0.1}(M_s)$ – величина деформирующих напряжений при $T = M_s$ (M_s – температура начала прямого МП при охлаждении; $\Delta T = A_f - M_s$ – величина температурного гистерезиса при $\sigma_{0.1} = 0$).

Рассмотрим стадии сверхэластичности превращения на примере сплава, % (по массе): Cu–14.1Al–4.2Ni (рисунок 1.19). Деформация до точки b на кривой «напряжение-деформация» обусловлена упругой деформацией исходной фазы. В образцах, соответствующих точке b, начинают появляться пластинчатые образования. По данным нейтронографического анализа и исследований микроструктуры установлено, что указанные образования – это β_1 – мартенсит типа 18R, возникающий под действием напряжения [3, 5].

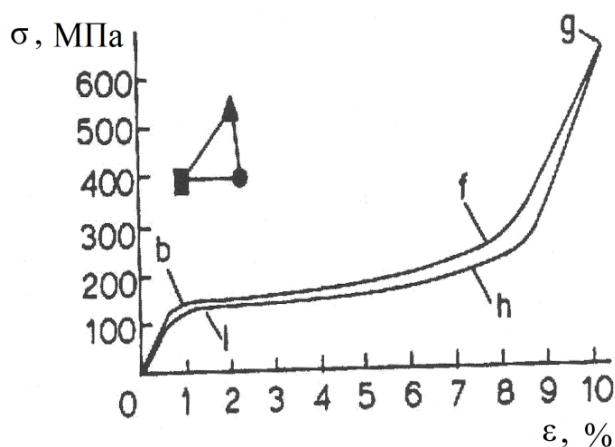


Рисунок 1.19 – Сверхэластичность при $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ -превращении в монокристаллах % (по массе) Cu-14.1Al-4.2Ni [3]

Следовательно, возрастание деформации от точки b до точки g обусловлено вызванным напряжениями превращением $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$. Образец в точке g является монокристаллическим образцом, почти полностью состоящим из β_1' мартенсита. Если в этот момент снять напряжение, то деформация образца, прежде всего, упруго возвращается к точке h, затем в результате обратного превращения происходит возврат деформации до точки вблизи l. В конце концов, деформация становится равной нулю в результате возврата упругой деформации исходной фазы. Обратное превращение при снятии напряжения обусловлено тем, что при приложении напряжений при температуре выше точки A_f образуется совершенно нестабильный мартенсит. Следует особо отметить тот факт, что плоскость габитуса β_1' -мартенсита при прямом и обратном превращении одна и та же. Этот факт является весьма характерным с точки зрения обратимости превращения [3, 5].

Сверхэластичность сплава проявляется только в определенном интервале температурном интервале $\Delta T_{СЭ} = \Delta T_{СЭ2} - \Delta T_{СЭ1}$ ($\Delta T_{СЭ1}$ – температура, при которой наблюдается первая завершенная петля СЭ; $\Delta T_{СЭ2}$ – температура, при которой на кривых $\sigma(\epsilon)$ при разгрузке появляется остаточная необратимая деформация). Это связано с двумя обстоятельствами, во-первых, температурный интервал СЭ находится выше температуры A_f , в области температур, где мартенсит напряжений при отсутствии внешней нагрузки термодинамически нестабилен.

Во-вторых, температурный интервал СЭ ограничен со стороны низких температур. В-третьих, со стороны высоких температур интервал проявления СЭ определяется соотношением уровня прочностных свойств высокотемпературной фазы и уровня напряжений мартенситного сдвига $\sigma(T_{C\bar{E}2}) < \sigma(M_d)$. Следовательно, чем выше прочностные свойства высокотемпературной фазы и больше соотношение σ^{Md}/σ^{Ms} (σ^{Md}/σ^{Ms} – условие Веймана-Отцука), тем вероятнее проявление сверхэластичности в широком температурном интервале [3, 5].

Петли СЭ характеризуются наличием механического гистерезиса превращения $\Delta\sigma$, который определяется как разница между напряжениями прямого и обратного МП на середине петли СЭ. Существует несколько причин наличия механического гистерезиса. Во-первых, внутреннее сопротивление движению межфазной границы при МП. Во-вторых, механическое сопротивление изменению формы материала, которое связано с ростом упругой энергии кристаллов мартенсита при разрушении самоаккомодирующей структуры под действием внешней нагрузки. Таким образом, механический гистерезис характеризует диссипацию энергии в процессе обратимого термоупругого МП.

Величина механического гистерезиса зависит от условий, в которых происходит деформирование. В среде с высокой охлаждающей способностью петля резко сужается. Такое же влияние оказывает уменьшение скорости деформации. Воздействие условий эксперимента на сверхэластичное поведение связано с экзотермическими и эндотермическими процессами МП. При прямом МП под действием нагрузки происходит выделение теплоты при превращении, а при обратном, наоборот, наблюдается поглощение тепла. Поэтому, если условия эксперимента приближаются к изотермическим, то механический гистерезис сводится к минимуму, а в адиабатических условиях к максимуму.

Кроме того, величина $\Delta\sigma$ определяется температурой испытания. В основном, механический гистерезис при увеличении температуры испытания или не изменяется, или увеличивается. Рост $\Delta\sigma$ связан с тем, что при увеличении температуры испытания напряжения $\sigma_{0.1}$, необходимые для начала МП под нагрузкой, приближаются к пределу текучести высокотемпературной фазы. Это

приводит к росту дефектообразования при развитии прямого МП и, соответственно, увеличению рассеяния энергии. Однако, в ряде работ обнаружено уменьшение механического гистерезиса с ростом температуры [3, 5].

Еще один фактор, который влияет на величину механического гистерезиса это степень деформации. Механический гистерезис петли СЭ не зависит от заданной деформации, если деформация при МП под нагрузкой развивается полосой Людерса [3, 5]. В этом случае механический гистерезис происходит за счет диссипации энергии при движении границы между мартенситом (конец «плато» напряжений) и аустенитом (начало «плато» напряжений), без учета рассеяния энергии при формировании микроструктуры мартенсита. При различной степени деформации микроструктура мартенсита напряжений в деформационной области может изменяться, но микроструктура и механические условия на границе между мартенситом и аустенитом не изменяются. Условия деформации поверхности, которая граничит с локализованной полосой превращения, одинаковы во всем интервале деформаций внутри «плато» напряжений. В другом случае, если напряжения, необходимые для движения границы мартенсит-аустенит, выше, чем напряжения для зарождения кристаллов мартенсита, то может образовываться и расти множество мартенситных зародышей, а значит, и множество внутренних межфазных границ в аустенитной матрице. Следовательно, в данном случае механический гистерезис будет увеличиваться с ростом деформации при МП [3, 5].

Итак, проведенный литературный обзор позволяет сделать вывод, что для того, чтобы в сплаве наблюдались функциональные свойства такие как эффект памяти формы и сверхэластичность нужно, чтобы превращение было термоупругим. Термоупругие мартенситные превращения в сплавах на основе железа достигаются за счет выделения наноразмерных частиц γ' -фазы. Однако систематических исследований влияния размера частиц на развитие обратимых γ - α' -МП и связанными с ними эффект памяти формы и сверхэластичность не проводилось.

Глава 2 Постановка задач, выбор материала для исследования и методика эксперимента

2.1 Поставка задач и выбор материала для исследования

Известно [8, 16, 25], что сплавы на основе Ti–Ni с атомно-упорядоченной структурой, испытывающие термоупругие МП и, соответственно, обладающие ЭПФ и СЭ, находят широкое применение в медицине и промышленности. В 1990 годах были разработаны сплавы на основе железа Fe–Ni–Co–Ti, которые испытывают обратимые термоупругие γ – α' -МП [12, 13]. Сплавы на основе железа по сравнению со сплавами Ti–Ni характеризуются высокой прочностью, хорошей пластичностью и низкой стоимостью, и поэтому могут рассматриваться как новые сплавы с ЭПФ и СЭ. Как уже было отмечено в обзоре настоящей работы, в отличие от сплавов с атомным порядком, таких как Ti–Ni, Au–Cd, Co–Ni–Ga, и др [23–25], где атомный порядок сохраняется при МП и определяет кристаллографическую обратимость при фазовых переходах, сплавы на основе железа являются неупорядоченными и для них характерны большие изменения объема при нетермоупругих γ – α' -МП [12–16, 26].

Для уменьшения изменения объема Magee и Davies [43] изучали сплавы на основе железа Fe–Ni легированных Co. В этой работе [43] показано, что комбинации Fe–20Co–28Ni (ат. %) и Fe–24Co–30Ni (ат. %) приводят к двойникованию кристаллов мартенсита и наблюдаются линзовидные пластины α -мартенсита с габитусом $\{259\}_A$ с малыми $\Delta V/V$ и низкими значениями M_s (80–180 К). Но термоупругих превращений не было получено, и поэтому был сделан вывод, что малое изменение объема и низкая температура превращения не являются достаточными, для того чтобы получить термоупругое превращение в сплавах на основе железа.

При анализе термоупругого МП Otsuka [3] предложил, что необходимым условием для его появления требуется не только малое изменение объема, а также небольшая движущая сила мартенситного превращения и упорядоченная исходная фаза. Исследования Коваля [44] по влиянию атомного порядка аустенита на развитие МП, подтвердили, что термоупругий характер превращения

может произойти в неупорядоченных сплавах только после старения за счет выделения когерентных частиц γ' -фазы Ni_3Ti атомноупорядоченной по типу L1_2 .

В своих исследованиях Maki [34, 35] показывает, что выделение мелких когерентных частиц γ' -фазы приводит к тетрагональному искажению структуры мартенсита, что способствует обратимому γ - α' -МП. Так, например, на сплавах $\text{Fe-30\%Ni-4\%Ti}$ и $\text{Fe-23\%Ni-10\%Co-10\%Ti}$ с дисперсными частицами при охлаждении возникает α' -фаза с высокой тетрагональностью кристаллической решетки ($c/a = 1.12 - 1.017$) и наблюдается значительное уменьшение температурного гистерезиса превращения. Авторы работ [12–14] полагают, 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 тем самым обеспечивает более высокую подвижность межфазных границ.

Экспериментальная проверка теоретических расчетов кристаллографического ресурса деформации превращения при γ - α' -МП в сплавах Fe-Ni-Co-Ti с частицами γ' -фазы [15, 17, 45] показала, что предсказанные значения деформации решетки $\varepsilon_0 = 2.7\%$ совпадают с экспериментальными значениями только при растяжении $[\bar{1}11]$ -монокристаллов [15, 17], в остальных же ориентациях деформацию превращения наблюдать не удастся. В поликристаллах этих сплавов максимальные значения обратимой деформации так же оказываются незначительными и не превышают 2 % [15, 17]. Такое небольшое значение обратимой деформации, как показывает анализ литературных данных [15, 17], связано с тем, что при выделении наноразмерных частиц не удается полностью затруднить процессы пластического течения, сопровождающие развитие МП из-за недостаточно высоких значений прочностных свойств аустенита.

Этот недостаток был преодолен в работах японских исследователей [22], когда сплав Fe-Ni-Co-Ti дополнительно легировали алюминием до 11.5 ат. % и титан заменили на тантал до 2.5 ат. %. Исследования показали, что в новых

сплавах Fe–28Ni–17Co–11.5–Al–2.5Ta (ат. %) при старении при 873 К в течение 60 – 90 часов выделяются дисперсные частицы γ' -фазы (FeNiCo)₃(AlTa) размером $d = 2 - 5$ нм с высокой объемной долей порядка 20 % и в них достигается более высокий уровень прочностных свойств аустенита, превышающий 1 ГПа [22]. После старения сплав имеет низкую температуру M_s (187 К), узкий температурный гистерезис превращения (24 К), высокое значение $c/a = 1.11$ и изменение объема составляет +0.68 % [22]. Эти сплавы имеют высокую демпфирующую способность, которая определяется величиной механического гистерезиса, почти в 5 раз превышающую для сплавов Ti–Ni [22]. Необходимо отметить, что намагниченность этих сплавов изменяется в зависимости от объемной доли мартенсита, а так же намагниченность насыщения мартенситной фазы оказывается больше, чем аустенитной и они представляют собой новый класс недорогих материалов с возможностью их применения как датчиков, актюаторов и демпферов [22]. Однако, СЭ в поликристаллах сплавов Fe–Ni–Co–Al–Ta получить не удалось из-за их хрупкости. Связано это с тем, что в поликристаллах Fe–Ni–Co–Al–Ta при старении при 863 К в течение 60 – 90 часов одновременно с выделением в теле зерна частиц γ' -фазы (непрерывный распад) по границам зерен происходит образование хрупкой β -фазы NiAl (прерывистый распад), которая снижает пластичность [22]. В [22] показано, что небольшие добавки бора приводят к подавлению реакции прерывистого распада из-за его сегрегации по границам зерен и это повышает пластичность поликристаллов. В результате в поликристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Ta–0.05B (ат.%) с острой текстурой $\langle 100 \rangle \{035\}$ при старении при 863 К в течение 90 часов была получена аномально большая СЭ равная 13.5 % (рисунок 2.1), которая по величине в 2 раза превышает теоретическое значение деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для [001]-ориентации при растяжении для γ - α' -МП [15].

На поликристаллах сплава Fe–30Ni–15Co–10Al–2.5Nb–0.05B (ат. %) с текстурой $\langle 110 \rangle \{111\}$, $\langle 110 \rangle \{112\}$ при старении при 873 К в течение 60 – 90 часов была получена СЭ равная 5 %, которая по величине оказалась близкой к

теоретически рассчитанной деформации решетки для [011]-ориентации при растяжении для γ - α' -МП (рисунок 2.2) [15, 46].

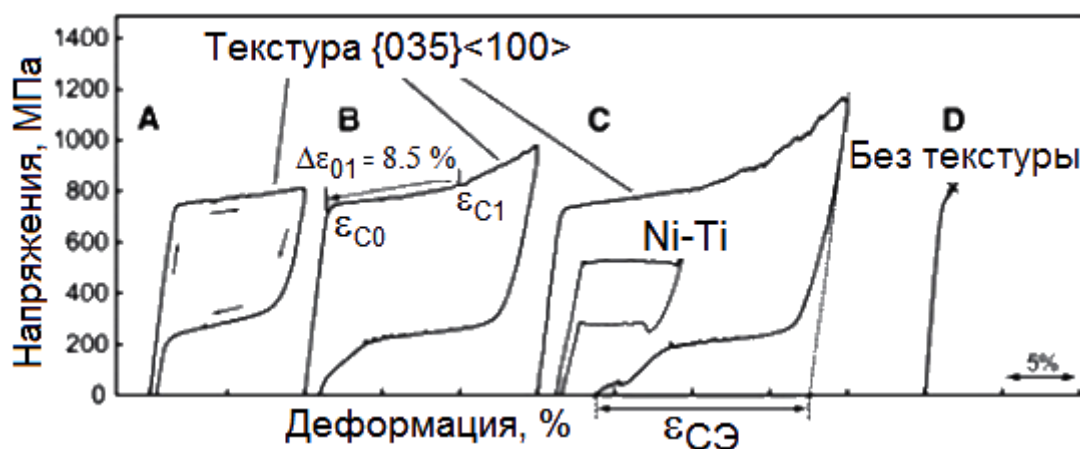


Рисунок 2.1 – Изменение кривой $\sigma(\epsilon)$ от величины заданной деформации растяжением при комнатной температуре для поликристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Ta–0.05B (ат.%) [22]



Рисунок 2.2 – Изменение кривой $\sigma(\epsilon)$ от величины заданной деформации растяжением при комнатной температуре для поликристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–10Al–2.5Nb–0.05B (ат.%) при старении 600 °C, 96 часов [46]

На монокристаллах, ориентированных вдоль [001], $[\bar{1}11]$ -направлений сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Ta (ат.%) при деформации растяжением

была обнаружена зависимость величины СЭ, температурного интервала СЭ ΔT_{SE} и величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ при развитии γ - α' -МП под нагрузкой от ориентации кристалла. Показано (рисунок 2.3), что в монокристаллах ориентации $[001]$, состаренных при 973 К в течение 7 часов, достигается максимальная величина СЭ $\varepsilon_{CЭ} = 6.8 \%$, минимальные значения $\Delta\sigma = 120$ МПа и большой температурный интервал СЭ $\Delta T_{SE} = 130$ К. В ориентации $[\bar{1}11]$, напротив, обнаружены малые значения $\varepsilon_{CЭ} = 2.0 \%$, высокие значения $\Delta\sigma = 350 - 430$ МПа и узкий интервал $\Delta T_{CЭ} = 55$ К [19].

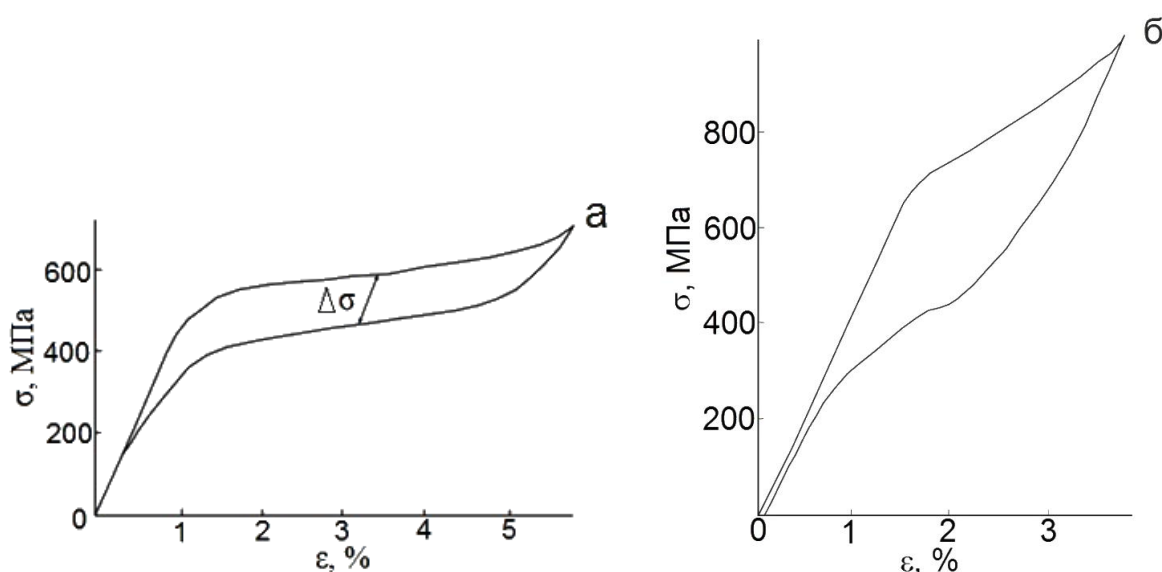


Рисунок 2.3 – Кривые $\sigma(\varepsilon)$ монокристаллов сплава

Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (ат. %) при деформации растяжением при $T = 210$ К а) $[001]$ -ориентация; б) $[\bar{1}11]$ -ориентация [19]

Анализ представленных данных по развитию термоупругого γ - α' -МП с эффектом СЭ в моно- и поликристаллах сплавов на основе железа Fe-Ni-Co-Al-X ($X = \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}$) [12–20, 46–50] показывает, что условия для обратимых мартенситных переходов в этих моно- и поликристаллах достигаются за счет создания нанокомпозитов, содержащих частицы γ' -фазы $(\text{FeNiCo})_3(\text{AlX})$ размером от 3 до 10 нм атомноупорядоченных по типу $L1_2$. Частицы наследуются кристаллами мартенсита, сохраняя когерентное сопряжение в исходной γ -матрице и α' -мартенсите. Интересно отметить, что в поликристаллах этих сплавов при

низких значениях температурного гистерезиса $\Delta T = 20 - 40$ К, определенного по кривым $\rho(T)$ в свободном состоянии, наблюдаются высокие значения механического гистерезиса $\Delta\sigma = 550$ МПа и величина СЭ и $\Delta\sigma$ зависят от текстуры в поликристаллах и ориентации в монокристаллах. Величина СЭ может превышать теоретическую величину деформации решетки для данной ориентации при γ - α' -МП [22]. Предполагалось, что причина различия экспериментальных данных и теоретических расчетов, связана с неизвестным мартенситным переходом из ОЦТ фазы в новую неизвестную фазу и с этим новым переходом связываются дополнительные 5 % обратимой деформации [22].

Ранее на монокристаллах Ti-Ni при B2-B19' МП [51] и монокристаллах Co-Ni-Ga при B2-L₁₀ [52] экспериментально было показано, что величина ЭПФ и СЭ может превышать деформацию решетки при этих МП. Это связано с тем, что в кристаллах Ti-Ni после завершения B2-B19' МП происходит механическое двойникование моноклинного мартенсита по плоскостям {012}, {113}, которое оказывается обратимым при нагреве [51], а в монокристаллах Co-Ni-Ga механическое двойникование тетрагонального L₁₀-мартенсита по плоскостям {110} [52]. Можно ожидать, что превышение величины обратимой деформации теоретической деформации решетки в поликристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (ат.%) при термоупругом γ - α' -МП так же может быть связано с развитием упругого двойникования по плоскостям {110} [37, 38].

Физические причины появления аномально больших обратимых деформаций и большой величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ при развитии γ - α' -МП под нагрузкой в сплавах на основе железа остаются до сих пор до конца не выясненными и для их решения необходимы исследования на монокристаллах сплавов на основе железа с термоупругим γ - α' -МП.

Использование монокристаллов сплавов на основе железа для изучения термоупругих γ - α' -МП дает ряд преимуществ по сравнению с поликристаллами.

Во-первых, эксперименты на монокристаллах дают уникальную возможность подавить развитие прерывистого распада на ранних стадиях старения, связанного с выделением хрупкой интерметаллической β -фазы, который

происходит по границам зерен при одновременном выделении γ' -фазы в теле зерна в поликристаллах сплавов на основе железа Fe–Ni–Co–Al–X (X = Ta, Nb, Ti), что приводит к резкому уменьшению пластичности и к хрупкому разрушению поликристаллических образцов и не позволяет исследовать ЭПФ и СЭ в поликристаллах этих сплавов [22, 46, 48, 49]. Для подавления процессов выделения β -фазы по границам зерен в поликристаллах сплавов на основе железа Fe–Ni–Co–Al–X (X = Ta, Nb, Ti) используют легирование бором малой концентрации $C_B = 0.05$ ат. %. Бор сегрегирует на границах зерен и подавляет выделение хрупкой β -фазы, что обеспечивает получение СЭ в этих поликристаллах при комнатной температуре от 5 % до 13.5 % [22, 46, 48, 49]. Монокристаллы сплавов Fe–Ni–Co–Al–X (X = Ta, Nb, Ti) позволяют из-за отсутствия границ зерен и подавления выделения β -фазы по границам зерен на ранних стадиях старения выбрать более высокие температуры старения $T = 973$ К и малые времена (до 10 часов) по сравнению с поликристаллами. При больших временах старения 10 – 20 часов при 973 К монокристаллы позволяют выяснить возможность выделения частиц β -фазы и изучить ее влияние на ЭПФ и СЭ при термоупругом γ – α' -МП.

Во-вторых, эксперименты на монокристаллах позволяют проверить предсказания теоретических значений величины деформации превращения ϵ_0 при термоупругом γ – α' -МП и получить новые данные, отсутствующие до сих пор в литературе, по влиянию времени старения при одной температуре старения на величину деформации превращения ϵ_{tr} в экспериментах по изучению ЭПФ и СЭ.

В-третьих, зависимость от времени старения при одной температуре старения уровня напряжений $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной фазы в монокристаллах сплавов на основе железа Fe–Ni–Co–Al–Nb может определять зависимость от времени старения температурного интервала СЭ и величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$. Известно, что при срезании скользящими дислокациями когерентных с матрицей частиц уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы на пределе текучести определяется размером и объемной долей частиц, согласно соотношению [53–55]:

$$\sigma_{0.1} = 3 \cdot G \cdot E^{3/2} \cdot (f \cdot r / b)^{1/2}. \quad (2.1)$$

Здесь G – модуль сдвига высокотемпературной фазы, $E = \Delta a/a$ – параметр несоответствия решеток высокотемпературной фазы и частицы ($\Delta a = a_m - a_n$); f – объемная доля частиц; r – радиус частицы; b – модуль вектора Бюргерса скользящей дислокации. Из соотношения (2.1) следует, что чем больше E , r и f , тем выше уровень напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести, тем будет больше температурный интервал СЭ [53–55].

И, наконец, в-четвертых, в поликристаллах легирование бором до 0.05 ат. % используют для подавления процессов образования хрупкой β -фазы с атомным порядком по типу В2 по границам зерен. В монокристаллах границ зерен нет, и поэтому монокристаллы сплавов на основе железа с бором дают уникальную возможность изучить влияние бора на уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы за счет твердорастворного упрочнения, на процессы старения, на развитие термоупругих γ – α' -МП и подавление β -фазы при больших временах старения 10 – 20 часов при 973 К.

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе для исследований ЭПФ и СЭ, уровня напряжений исходной высокотемпературной на пределе текучести и мартенситной фаз от времени старения при одной температуре старения в сплавах на основе железа с термоупругим γ – α' -МП были выбраны монокристаллы сплава FeNiCoAlNb без бора и с бором 0.05 ат. %, ориентированные вдоль [001]-направления для деформации растяжением, и поставлены следующие конкретные задачи.

1. Изучить влияние времени старения при 973 К на размер частиц γ' -фазы и исследовать их влияние и легирование атомами бора концентрацией 0.05 ат. % на структуру исходной высокотемпературной фазы и развитие γ – α' -МП под нагрузкой в монокристаллах нового сплава на основе железа FeNiCoAlNb.

2. Исследовать влияние размера частиц γ' -фазы и атомов бора на температурную зависимость осевых напряжений, уровень напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести, величину $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ и величину деформации превращения в экспериментах по изучению ЭПФ под

нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb в однофазном состоянии и после старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов при деформации растяжением.

3. Исследовать влияние размера частиц γ' -фазы и атомов бора на величину СЭ, температурный интервал проявления СЭ и величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb. Выяснить физическую природу аномально большой СЭ в сплавах на основе железа.

4. Установить условия выделения упорядоченной β -фазы в монокристаллах сплавов FeNiCoAlNb и FeNiCoAlNbB и исследовать ее влияние на температурную зависимость предела текучести, величину $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$, ЭПФ и СЭ при деформации растяжением в широком температурном интервале при развитии термоупругого γ - α' -МП под нагрузкой.

В соответствии с поставленными задачами выбор состава сплава, термических обработок и ориентации кристаллов для исследования обусловлен следующими обстоятельствами: во-первых, в поликристаллах сплава FeNiCoAlNbB с острой текстурой $\{111\}\langle 110 \rangle$ и $\{112\}\langle 110 \rangle$ при старении при 873 К в течение 60 – 90 часов наблюдается СЭ, равная 5 %, которая по величине оказывается близкой к теоретически рассчитанной деформации решетки для [011]-ориентации при растяжении для γ - α' -МП [15, 46]. Предполагалось, что в монокристаллах FeNiCoAlNb с осью растяжения вдоль [001]-направления величина СЭ может также достигать теоретических значений деформации решетки при γ - α' -МП равных 8.7 % [15, 22]. Во-вторых, в поликристаллах сплава FeNiCoAlNbB легирование бором приводит к подавлению выделения по границам зерен частиц хрупкой β -фазы. Монокристаллы сплава FeNiCoAlNb без бора и с бором позволяют избежать осложнений, связанных с выделением частиц β -фазы по границам зерен, которая приводит к хрупкому разрушению поликристаллов [22], и позволяют выбрать для старения более высокие температуры равные 973 К и малые времена старения от 0.5 до 20 часов по сравнению с поликристаллами этих же сплавов и исследовать ЭПФ и СЭ в этих кристаллах FeNiCoAlNb с бором и без бора, а так же выяснить влияние бора на функциональные свойства. Сплав

FeNiAlTa был взят для моделирования процессов старения в условиях отсутствия мартенситного превращения.

2.2 Материал исследования и методика эксперимента

В соответствии с поставленными задачами исследования, которые были изложены в разделе 2.1, в качестве объектов исследования были выбраны сплавы Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат. %). Сплав номинального состава Fe–Ni–Co–Al–Nb был приготовлен из чистых элементов – железа (41 ат. %), никеля (28 ат. %), кобальта (17 ат. %), алюминия (11.5 ат. %) и ниобия (2.5 ат. %) – путем сплавления в печи сопротивления в атмосфере инертного газа. Бор в сплав вводили через лигатуру Ni–B. Для однородного распределения элементов в заготовках для роста монокристаллов их переплавляли 3 раза.

Монокристаллы сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат. %) были выращены методом Бриджмена в среде инертного газа на модернизированной установке «Редмет-1» с использованием керамических тиглей. Монокристалличность была подтверждена рентгеновским методом и оптической микроскопией протравленной поверхности кристалла. Для однородности распределения химических элементов по кристаллу использовали гомогенизационные отжиги в среде инертного газа при $T = 1550$ К, 8 часов. После гомогенизационных отжигов на поверхности кристалла после полировки обнаружены крупные частицы, которые распределены неоднородно по поверхности (рисунок 2.4). Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что эти частицы являются карбидами ниобия NbC, размер их от 1 до 4 мкм, а объемная доля не превышает 3%. Причина появления в этих кристаллах карбидов ниобия может быть связана с процессами выплавки заготовок и роста монокристаллов. Ранее образование частиц карбидов тантала в монокристаллах сплава близкого состава FeNiCoAlTa было обнаружено в работе [20]. Ориентацию монокристаллов и параметр решетки частиц γ' -фазы определяли на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с использованием Fe K_{α} -излучения. Исследуемая в работе ориентация [001] выбиралась из-за максимального значения величины

деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7 \%$ при растяжении для γ - α' -МП [15, 22] в соответствии с поставленными в работе конкретными задачами.

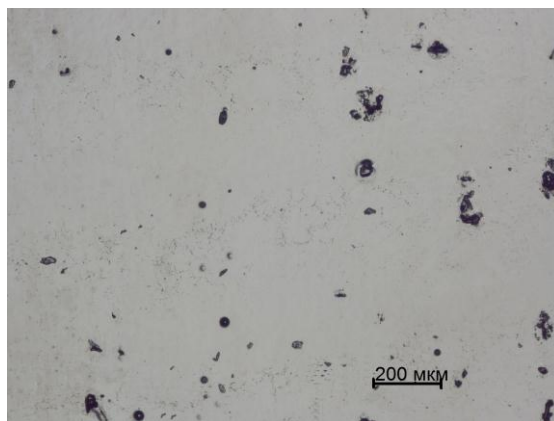


Рисунок 2.4 – Металлографическая картина поверхности монокристаллов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат.%) после гомогенизационного отжига при 1550 К, 8 часов

Образцы для испытаний были вырезаны на электроискровом станке в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $1.5 \times 3 \times 12 \text{ мм}^3$. Поврежденный слой после резки удалялся химическим травлением в растворе «царской водки» (50 % HCl + 50 % HNO₃). Перед закалкой в воду образцы выдерживали при $T = 1550 \text{ К}$, 1 час в среде инертного газа. После закалки монокристаллы находились в однофазном состоянии. Для выделения наноразмерных частиц γ' -фазы выбрали старение при температуре 973 К в течение 0.5 – 20 часов. Старение монокристаллов FeNiCoAlNb без бора и с бором проводили в кварцевой трубке в среде инертного газа гелия с последующей закалкой в воду комнатной температуры.

Перед испытанием образцы механически шлифовали и электролитически полировали в растворе 4 ч. H₃PO₄ + 1 ч. CrO₃ при комнатной температуре и напряжении $U = 20 \text{ В}$ для удаления после шлифовки поврежденного слоя.

Для решения поставленных задач использовали следующие методы исследования:

- рентгеноструктурный метод для определения ориентации монокристаллов и фазового состава;
- измерение зависимости электросопротивления от температуры;
- механические испытания на растяжение образцов;
- оптическая металлография для исследования поверхности кристаллов;
- просвечивающая электронная микроскопия тонких фольг;
- растровая электронная микроскопия.

Механические испытания на растяжение проводили на модифицированной машине типа «Поляни» и на испытательной машине Instron 5969. Модифицированная машина типа «Поляни» позволяет проводить испытания на растяжение образцов в температурном интервале от 77 до 573 К, а на Instron в интервале от 200 К до 400 К. Низкие температуры для механических испытаний получали путем смешивания этилового спирта с жидким азотом, а высокие температуры – путем нагрева постоянным током. Точность определения температуры составила ± 3 К. Скорость деформации при растяжении составила $3.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Запись кривых «напряжение – деформация» на модифицированной машине типа «Поляни» осуществлялась на двухкоординатном самописце Н-306, а на испытательной машине Instron при помощи программного обеспечения Bluhill. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью программы CorelDraw. В данной работе из диаграмм растяжения « σ – ϵ » (σ – напряжение; ϵ – деформация), которая представлена на рисунке 2.5, определяли величину предела текучести $\sigma_{0.1}$, которую рассчитывали как напряжение, при котором пластическая деформация составляет 0.1 % от длины испытываемого образца. В данном случае $\sigma_{0.1}$ показывает начало развития γ – α' -МП под нагрузкой. Также из диаграммы растяжения « σ – ϵ » определяли величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ (рисунок 2.4), как разницу напряжений необходимых для прямого и обратного МП при деформации на середине деформации превращения в цикле.

За температуру начала интервала развития СЭ принимали наименьшую температуру, при которой вся заданная деформация при нагрузке является обратимой после разгрузки Т. За температуру конца интервала развития СЭ

принимали температуру T_1 , при которой наблюдалось меньше 0.5 % необратимой деформации. Температурный интервал определяли как разницу температур $\Delta T = T_1 - T$.

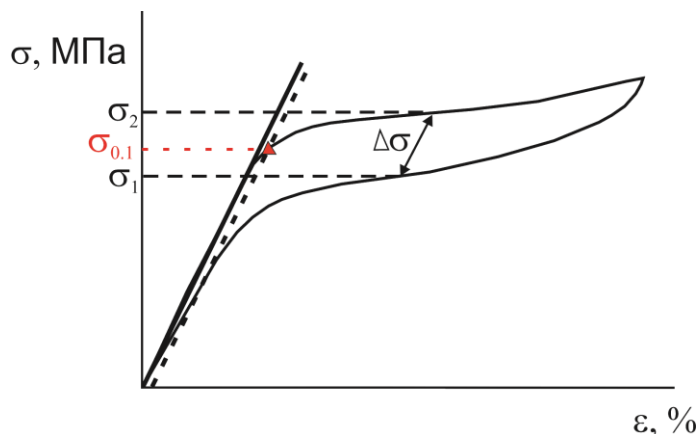


Рисунок 2.5 – Схема определения предела текучести $\sigma_{0.1}$ и величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$

Характеристические температуры начала M_s и конца M_f прямого при охлаждении, и соответственно, начала A_s и конца A_f обратного при нагреве МП определялись по изменению электросопротивления образцов в цикле нагрев/охлаждение на установке при постоянном токе, которая снабжена специальной приставкой позволяющей изменять температуру от 500 К до температуры кипения жидкого азота. Запись кривых осуществлялась через специальную приставку Хромос АПМ-2М, которые потом обрабатывались с помощью программ CorelDraw и OriginPro.

Определение эффекта памяти формы при постоянной нагрузке проводили на двух установках: первые на специально сконструированной установки для термоциклирования, вторые на более чувствительной испытательной машине марки ИМРС.

Специально сконструированная установка для термоциклирования позволяет определять величину температурного гистерезиса ΔT^σ и величину ЭПФ $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ под нагрузкой. Образец закрепляли между захватами, который помещали в полый сосуд. Температуры нагрев/охлаждение изменяли в интервале

от 423 К до 196 К со скоростью 14 К/мин. Охлаждение осуществляли жидким азотом по специальной медной трубке, которая соединена с образцом. Нагрев образца проводили электрическим током. Температуру нагрева и охлаждения измеряли хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к образцу. Погрешность измерения температуры составляет ± 3 К. Для того, чтобы произошел МП кроме охлаждения образца необходимо приложить нагрузку. Изменение деформации в процессе нагрева/охлаждения при постоянной нагрузке записывалось на компьютер с помощью специальной приставки Хромос АПМ-2М. Обработка экспериментальных данных, записанных с помощью приставки Хромос АПМ-2М, осуществлялась с использованием программ CorelDraw, OriginPro.

Способ определения ЭПФ на испытательной машине марки ИМРС аналогичен механизму определения ЭПФ на специально сконструированной установке для термоциклирования. Преимуществом испытательной машины ИМРС является, во-первых нагрев до более высоких температур (до 573 К) и, во-вторых, данная установка позволяет определять малые значения ЭПФ (от 0.5 %). Скорость охлаждения/нагрева на данной испытательной машине составляет 7 К/мин. Точность измерения температуры составляет 1 К, точность измерения деформации превращения ± 0.2 %.

На рисунке 2.6 показано изменение деформации превращения при охлаждении-нагреве при постоянной нагрузке. Из данного рисунка 2.6 видно, что при охлаждении никаких изменений не происходит до $T = M_s^\sigma$. Начиная с температуры M_s^σ (M_s^σ – температура начала прямого МП при охлаждении под нагрузкой) происходит отклонение от прямой линии, которая свидетельствует о том, что начался мартенситный переход. По мере дальнейшего охлаждения размеры образца и количество кристаллов мартенсита увеличиваются, пока не заполнят весь объем при температуре M_f^σ (M_f^σ – температура конца прямого МП при охлаждении под нагрузкой). При $T < M_f^\sigma$ на температурной зависимости будет вновь прямая линия, параллельная оси температуры. При нагреве идет обратный

процесс уменьшения деформации с ростом температуры и при температуре A_s^σ (A_s^σ – температура начала обратного МП при нагреве под нагрузкой) происходит зарождение и рост кристаллов аустенита, которые заполняют весь объем при температуре A_f^σ (A_f^σ – температура конца обратного МП при нагреве под нагрузкой). В этот момент уменьшение ε завершается. Температуры прямого МП (M_s^σ , M_f^σ) и обратного МП (A_s^σ , A_f^σ) под постоянной нагрузкой определяли по отклонениям на кривой $\varepsilon(T)$. Величину ЭПФ под нагрузкой определяли как $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, а величину температурного гистерезиса под нагрузкой определяли на середине петли $\varepsilon(T)$ $\Delta T^\sigma = T_2 - T_1$.

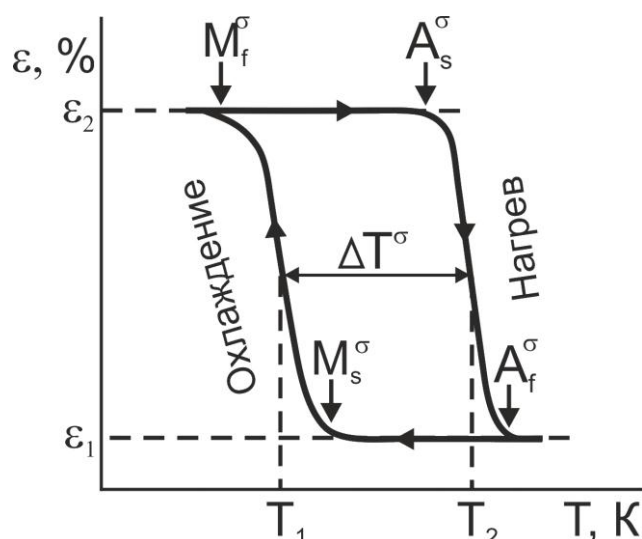


Рисунок 2.6 – Схема, показывающая определение температур мартенситного перехода и величины эффекта памяти формы под действием постоянной приложенной нагрузки в экспериментах по термоциклированию

Для исследования структуры исходной высокотемпературной фазы и мартенсита после старения и деформации растяжением использовали просвечивающий электронный микроскоп Hitachi H-600 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Поверхность разрушенных образцов и химический состав кристаллов после старения проводили на электронном растровом микроскопе Hitachi S-3400N. Фольги для электронно-микроскопических исследований готовили методом струйной полировки. Образцы сначала утоняли шлифовкой до

0.15 – 0.2 мм, а затем методом струйной полировки с использованием устройства Tinipol в электролите 20 % хлорной кислоты и 80 % этилового спирта при $T = 300$ К и напряжении 15 В на полирующей ячейке. Исследование поверхности монокристаллов после старения и термомеханических испытаний проводились на цифровом оптическом микроскопе KEYENCE VHX-2000X.

Объемную долю частиц f оценивали по электронно-микроскопическим снимкам с использованием формулы [72]:

$$f = \frac{S_{\text{ч}} \cdot N}{S_{\text{об}}} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

Здесь $S_{\text{ч}}$ – площадь одной частицы, N – количество частиц на поверхности образца, $S_{\text{об}}$ – площадь поверхности образца. При всех исследованных временах старения при 973 К в монокристаллах FeNiCoAlNb с бором и без бора объемная доля f частиц γ' -фазы составила 15–20 %. В работе [47] на монокристаллах близкого состава FeNiCoAlTa с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии и метода атомных томографий было установлено, что объемная доля частиц γ' -фазы в этих сплавах после старения при 873 К в течение 90 часов достигает 38 %. Проведенные оценки по объемной доле частиц γ' -фазы в монокристаллах FeNiCoAlNb при старении в течение 0.5–20 часов при 973 К оказываются близкими к данным, полученным в [47].

Для определения среднего арифметического значения, средней квадратичной ошибки и относительной погрешности измерений во время проведения анализа экспериментальных данных, полученных в работе, была использована стандартная методика, которая подробно изложена в [56–57]. Разброс результатов и величина ошибок измерений приводится на графиках, в таблицах и по тексту.

Глава 3 Влияние дисперсных частиц γ' -фазы на механические и функциональные свойства в монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb

3.1 Влияние дисперсных частиц γ' -фазы на температурную зависимость предела текучести и эффект памяти формы в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb

В настоящем разделе работы представлены экспериментальные данные по исследованию структуры, температурной зависимости осевых напряжений и величины деформации превращения в экспериментах по изучению эффекта памяти формы в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) в однофазном состоянии после закалки от 1573 К, 1.5 часа и старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов при деформации растяжением [58–67]. Такие исследования были необходимы, во-первых, для аттестации исходного состояния и после старения монокристаллов сплава FeNiCoAlNb. Во-вторых, исследований температурной зависимости осевых напряжений при деформации растяжением в широком температурном интервале $T = 77 - 673$ К на моно- и поликристаллах сплава FeNiCoAlNb в однофазном состоянии в литературе нет. Такие исследования на монокристаллах позволят определить к какому классу материалов (высокопрочные или низкопрочные) эти кристаллы относятся. В-третьих, в поликристаллах сплава FeNiCoAlNb без легирования бором исследовать развитие термоупругого мартенситного превращения (МП) под нагрузкой не представляется возможным из-за их разрушения с самого начала пластического течения при $\varepsilon \geq 0.1$ % в результате выделения по границам зерен частиц хрупкой β -фазы [22, 46, 48, 49]. В поликристаллах, как отмечено в постановке задач настоящей работы, для получения термоупругого γ - α' -МП используют старение при 873 К в течение 60 – 90 часов и легирование бором концентрацией 0.05 ат. % для подавления выделения частиц β -фазы [46, 48, 49]. Монокристаллы этих сплавов без бора позволяют избежать осложнений, связанных с выделением частиц β -фазы по границам зерен, которые делают невозможной пластическую деформацию в поликристаллах и позволяют выбрать

для старения более высокие температуры равные 973 К и малые времена старения от 0.5 часов до 10 часов по сравнению с поликристаллами этих же сплавов [19, 68–70]. Выбор [001]-ориентации для исследований механических и функциональных свойств в однофазном состоянии и после старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов обусловлен следующим обстоятельством. Во-первых, в однофазном состоянии сплав FeNiCoAlNb имеет ГЦК-решетку и [001]-кристаллы, ориентированные для множественного сдвига, как правило в ГЦК-металлах и их сплавах замещения и внедрения характеризуются высоким уровнем напряжений на пределе текучести из-за максимального фактора Шмида для деформации скольжением $m_{ск} = 0.41$ [71]. Это позволяет по свойствам определить к какому классу материалов (высокопрочные или низкопрочные) эти кристаллы относятся, и сопоставлять со свойствами поликристаллов данных сплавов. Во-вторых, [001]-кристаллы при деформации растяжением характеризуются максимальной величиной деформации решетки ϵ_0 при растяжении при γ - α' -МП [15, 22]. Предполагалось, что в монокристаллах FeNiCoAlNb с осью растяжения вдоль [001]-направления величина ЭПФ может так же достигать теоретических значений деформации решетки при γ - α' -МП, равных 8.7 % в экспериментах по изучению ЭПФ [22].

Электронно-микроскопические исследования показали, что после закалки от 1573 К, 1.5 часа в воду монокристаллы сплава FeNiCoAlNb находятся в однофазном состоянии и при $T = 300$ К имеют ГЦК(γ)-решетку. При старении в течение 0.5 – 10 часов при $T = 973$ К происходит выделение наноразмерных частиц γ' -фазы (рисунок 3.1). С ростом времени старения t размер частиц d увеличивается от 3 нм при $t = 0.5$ часов до 12 – 16 нм при $t = 10$ часов (таблица 3.1). Изучение зависимости размера частиц γ' -фазы от времени старения при 873 К и 973 К ранее проведено на поликристаллах сплава FeNiCoAlTaB [48]. Размер частиц при старении при 973 К в течение 5 – 25 часов в поликристаллах сплава FeNiCoAlTaB оказывается близким к размеру частиц γ' -фазы, полученному в данной работе на монокристаллах FeNiCoAlNb после старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов. Частицы имеют упорядоченную структуру по типу $L1_2$ с

параметром решетки $a_{\gamma'} = 0.3594$ нм. На микродифракционных картинах с осью зоны (100) при всех временах старения обнаруживаются сверхструктурные рефлексы с ориентационным соотношением $(100)_{\gamma'} \parallel (200)_{\gamma}$. Области диффузного рассеяния вокруг фундаментальных рефлексов свидетельствуют о том, что частицы γ' -фазы имеют когерентное сопряжение с матрицей [12, 72].

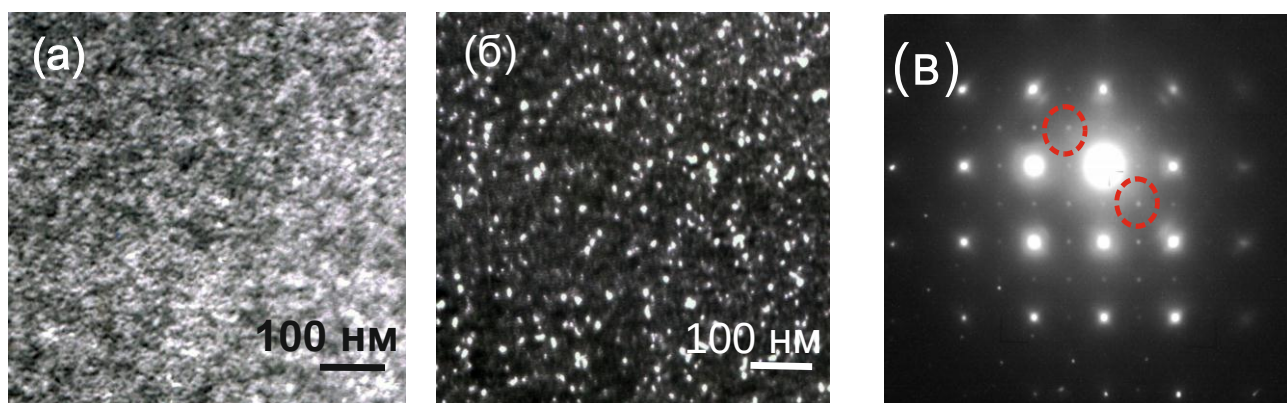


Рисунок 3.1 – Микроструктура [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) после старения при $T = 973$ К, 7 часов: (а) – светлопольное изображение; (б) – темнопольное изображение частиц γ' -фазы в рефлексе частиц; (в) – дифракционная картина монокристаллов сплава после старения; ось зоны исходной фазы $\langle 001 \rangle$; $(100)_{\gamma'} \parallel (200)_{\gamma}$

Таблица 3.1 – Температуры мартенситного превращения и параметры микроструктуры в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb после старения при 973 К

Термообработка	M_s , К	Размер частиц, нм
0.5 часа	< 77	3
1 час	< 77	5
3 часа	< 77	5
5 часов	< 77	6–8
7 часов	< 77	10–14
10 часов	< 77	12–16

Исследования температурной зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ показали, что в однофазном состоянии после закалки от 1553 К, 1.5 часа и после старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов изменений на зависимости $\rho(T)$, связанных с γ - α' -МП в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb не обнаружено при охлаждении до 77 К и при нагреве до 400 К в свободном состоянии. Можно предположить, что температуры γ - α' -МП в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, как и в монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с малым размером частиц γ' -фазы, лежат ниже температуры жидкого азота [68].

На рисунке 3.2 приведена зависимость от температуры испытания критических скалывающих напряжений для скольжения $\tau_{кр}^{ск}(T)$ при деформации растяжением для однофазных после закалки [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, чистых ГЦК-металлов (Cu, Ag), ГЦК-сплава Ag–6Al (ат. %), аустенитной нержавеющей стали Fe–23Cr–18Ni–2Mo (мас. %) без азота и с 0.5 мас. % или 2 ат. % азота и сплава Fe–45Ni–11.5Al–2.5Ta (ат. %), приведенных к модулю сдвига G для соответствующего сплава.

Из рисунка 3.2 видно, что [001]-монокристаллы чистых ГЦК-металлов, таких как Cu и Ag (рисунок 3.2, кривая 1, 2) характеризуются очень низким уровнем напряжений на пределе текучести, которые слабо зависят от температуры испытания. Такие материалы относят к классу низкопрочных материалов [73]. [001]-монокристаллы сплава замещения Ag–6Al (ат. %) (рисунок 3.2, кривая 3) и аустенитной нержавеющей стали Fe–23Cr–18Ni–2Mo (мас. %) без атомов азота (рисунок 3.2, кривая 4) имеют более высокий уровень напряжений на пределе текучести, чем монокристаллы чистых ГЦК-металлов и характеризуются нормальной зависимостью напряжений от температуры испытания. Но как видно из рисунка 3.2 их свойства оказываются значительно ниже, чем свойства [001]-монокристаллов нового сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %). Анализ представленных данных показывает, что по свойствам на пределе текучести [001]-монокристаллы сплава FeNiCoAlNb оказываются близкими к свойствам на пределе текучести в [001]-монокристаллах аустенитной нержавеющей стали с содержанием атомов азота 0.5 мас.% или 2 ат. % (рисунок 3.2, кривые 5 и 6).

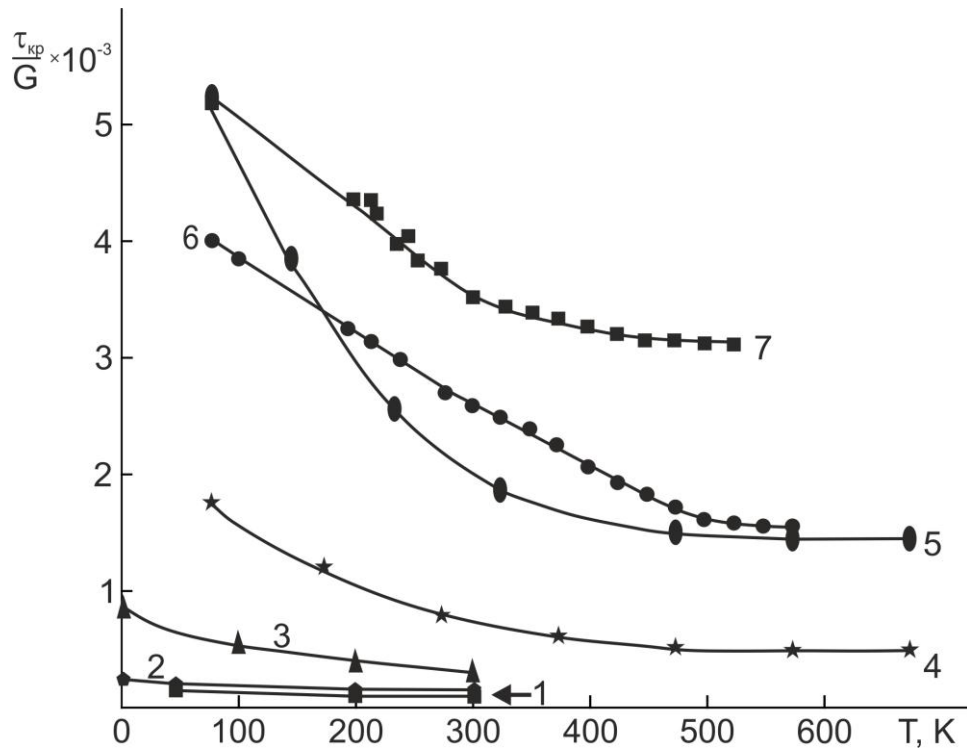


Рисунок 3.2 – Зависимость $\tau_{кр}/G$ от температуры в однофазных монокристаллах: 1 – Cu ($G = 48.5$ ГПа) [73]; 2 – Ag ($G = 30$ ГПа) [73]; 3 – сплав Ag–6Al (ат. %) ($G = 30$ ГПа) [73]; 4 – [001]-монокристаллы стали Fe–23Cr–18Ni–2Mo (мас. %) ($G = 78$ ГПа) [74]; 5 – [001]-монокристаллы стали Fe–23Cr–18Ni–2Mo–0.5N (мас. %) ($G = 78$ ГПа) [74]; 6 – [001]-монокристаллы сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) ($G = 78$ ГПа) [74]; 7 – [001]-монокристаллы сплава Fe–45Ni–11.5Al–2.5Ta ($G = 78$ ГПа) [74]

Моно- и поликристаллы аустенитных нержавеющей сталей, легированные азотом от 0.5 до 1 мас. % относят к классу высокопрочных материалов, так как их напряжения на пределе текучести оказываются равными $\frac{G}{100}$ [74, 75]. Поскольку по своим свойствам на пределе текучести монокристаллы сплава FeNiCoAlNb оказываются близкими к монокристаллам аустенитной нержавеющей стали с азотом (рисунок 3.2, кривые 5 и 6), то сплав FeNiCoAlNb так же можно отнести к новому классу высокопрочных материалов.

Видно, что зависимость $\tau_{кр}^{ск}(T)/G$ в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb (рисунок 3.2, кривая 6) оказывается типичной для деформации

скольжением ГЦК-твердых растворов замещения и внедрения и состоит из двух температурных интервалов [74–78]. При $T < 473$ К наблюдается сильная температурная зависимость $\tau_{кр}^{ск}(T)/G$, превышающая температурную зависимость модуля сдвига $G(T)$, тогда как при $T > 473$ К $\tau_{кр}^{ск}(T)/G$ зависят от температуры как $G(T)$ [75, 79]. В соответствии с [74, 75, 78, 79] $\tau_{кр}^{ск}(T)/G$ можно представить как:

$$\tau_{кр}^{ск}(T)/G = \tau_{кр}^S(T)/G + \tau_{кр}^G(T)/G, \quad (3.1)$$

где $\tau_{кр}^S(T)$ и $\tau_{кр}^G(T)$, соответственно, термоактивируемая и атермическая компоненты $\tau_{кр}$, G – модуль сдвига сплава. Из рисунка 3.2 видно, что в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb отношение $\tau_{кр}^S(77K)/\tau_{кр}^G(473K) = 2.3$ оказывается меньше, чем в монокристаллах аустенитной нержавеющей стали с азотом, где $\tau_{кр}^S(77K)/\tau_{кр}^G(373K) = 3.2$, но равной отношению $\tau_{кр}^S(77K)/\tau_{кр}^G(373K) = 2.3$ в монокристаллах аустенитной нержавеющей стали без азота (рисунок 3.2). Следовательно, сильная температурная зависимость $\tau_{кр}^{ск}(T)/G$ в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, как и в [001]-монокристаллах аустенитной нержавеющей стали без атомов азота связана с термически-активируемым движением дислокаций в сплавах замещения при $T < 473$ К [74, 75]. Это значит, что в кристаллах сплава FeNiCoAlNb присутствуют локальные препятствия, взаимодействие с которыми скользящих дислокаций зависит от температуры испытания [74, 75, 79–81]. Такими препятствиями могут быть атомы внедрения – азот, углерод или атомы замещения, размеры, которых значительно отличаются от размеров атомов системы – железа, никеля, кобальта, алюминия или другие локальные препятствия – дислокации леса, концентрационные неоднородности и т.д. [74, 75, 79–81]. Сопоставление размеров атомов системы FeNiCoAlNb показывает, что размеры атомов ниобия (1.82 Å) превосходят размеры других атомов, составляющих твердый раствор замещения: железа (1.26 Å), никеля (1.24 Å), кобальта (1.25 Å) и алюминия Al (1.43 Å) [82].

Следовательно, рост напряжений с понижением температуры испытания и эффект упрочнения относительно сплавов замещения, имеющих близкий состав атомов сплава, связан с вкладом от атомов Nb, которые значительно отличаются по своим размерам от атомов Fe, Ni, Co и Al. В монокристаллах аустенитной нержавеющей стали без атомов азота сильная температурная зависимость определяется взаимодействием дислокаций скольжения с атомами Mo, которые по размерам превосходят размеры других атомов, входящих в состав данной стали [74–76].

Следует так же отметить, что в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb температура T_0 (T_0 – температура, при которой происходит переход от стадии $\tau_{кр}^S(T)$ к стадии $\tau_{кр}^G(T)$) на 100 ± 2 К выше, чем в монокристаллах аустенитной нержавеющей стали без азота и с атомами азота. Увеличение температуры T_0 в кристаллах сплава FeNiCoAlNb связано, по-видимому, с влиянием магнетизма на эту температуру, что качественно подтверждается исследованием температурной зависимости в [001]-монокристаллах сплава FeNiAlTa, не содержащего атомов Co (рисунок 3.2, кривая 7), поскольку именно атомы Co увеличивают магнитные свойства сплавов на основе железа [83]. В кристаллах сплава FeNiAlTa при замене Co на Ni температура T_0 вновь становится такой же как и в монокристаллах аустенитной нержавеющей стали с азотом и без азота. Влияние магнетизма на температурную зависимость требует дополнительных исследований и в настоящей работе не изучалось.

Итак, в однофазном состоянии температурная зависимость напряжений на пределе текучести $\tau_{кр}$ при деформации растяжением в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb имеет нормальную зависимость, которая характерна для ГЦК-материалов, что является качественным подтверждением того, что γ - α' -МП в закаленных кристаллах в температурном интервале $T = 77 - 550$ К на пределе текучести не развивается, и это согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании зависимости $\rho(T)$. В исследованном температурном интервале [001]-монокристаллы сплава FeNiCoAlNb характеризуются высокими напряжениями, и поэтому их можно характеризовать как высокопрочные кристаллы.

На рисунке 3.3 представлены данные по исследованию влияния времени старения при 973 К на осевые напряжения $\sigma_{0.1}(T)$ в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при деформации растяжением в температурном интервале $T = 77 - 550$ К. Как было отмечено выше, при старении в течение 0.5 – 10 часов при 973 К в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb происходит выделение частиц γ' -фазы, размеры которой зависят от времени старения (таблица 3.1).

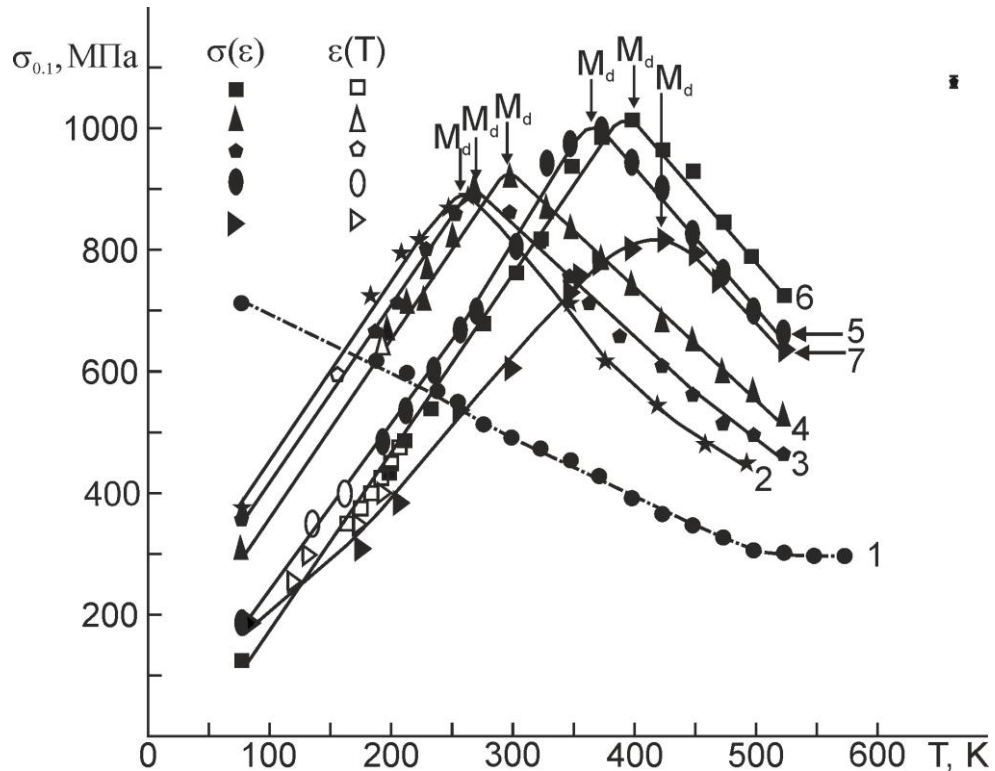


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость предела текучести $\sigma_{0.1}$ для [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, при деформации растяжением: 1 – однофазное состояние после закалки при $T = 1553$ К, 1.5 часа с быстрым охлаждением в воду; 2 – старение в течение 0.5 часа; 3 – 1 час; 4 – 3 часа; 5 – 5 часов; 6 – 7 часов; 7 – 10 часов

Из рисунка 3.3 видно, что при старении в течение времени 0.5 – 10 часов при $T = 973$ К в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb температурная зависимость предела текучести $\sigma_{0.1}(T)$ отличается от температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в закаленном состоянии и имеет вид характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой (рисунок 3.3) [3, 5, 20]. Следовательно, в

[001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при выделении частиц γ' -фазы происходит развитие γ - α' -МП под нагрузкой, которое не обнаруживается при исследовании температурной зависимости $\rho(T)$ в свободном состоянии. Температурная зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb после старения при $T = 973$ К в течение 0.5 – 10 часов состоит из двух стадий. Первая стадия, которая находится в температурном интервале $77 \text{ К} < T < M_d$ (M_d – температура максимальных напряжений $\sigma_{0.1}$ на кривой $\sigma_{0.1}(T)$, при которой напряжения для начала пластического течения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжениям, необходимым для образования мартенсита под нагрузкой), оказывается близкой к линейной зависимости и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1. 20).

Максимальные напряжения на температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ наблюдаются при температуре M_d . При $T > M_d$ наблюдается вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы и характеризуется нормальной температурной зависимостью предела текучести, типичной для ГЦК материалов [74–76, 79], как было показано выше.

Обычно, например, в моно- и поликристаллах сплавов Fe–29Ni–18Co–4Ti (ат. %) [17], Ti–Ni [25], Co–Ni–Ga [24, 84] и других сплавов испытывающих термоупругие МП [51] на температурной зависимости $\sigma_{0.1}$ наблюдается три стадии. Стадия I при $T < M_s$, которая характеризуется нормальной температурной зависимостью $\sigma_{0.1}(T)$, и связана с температурной зависимостью напряжений, необходимых для движения межфазных и двойниковых границ кристаллов мартенсита при охлаждении. Минимум напряжения на зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ наблюдается при $T = M_s$. Стадия II при $M_s < T < M_d$ связана с развитием МП под нагрузкой, которая характеризуется аномальной зависимостью $\sigma_{0.1}(T)$. Максимальные значения напряжений $\sigma_{0.1}$ для этой стадии достигаются при температуре M_d . Стадия III при $T > M_d$, связанная с деформацией высокотемпературной фазы. В сплавах FeNiCoAlNb при старении при 973 К в течение 0.5 – 10 часов первая стадия $T < M_s$, которая имеет место в сплавах Fe–Ni–Co–Ti, Ti–Ni, Co–Ni–Al [17, 24, 25, 51] не наблюдается, поскольку

температура M_s лежит ниже температуры жидкого азота. Это находится в полном согласии с экспериментальными данными, полученными при исследовании температурной зависимости $\rho(T)$.

Анализ данных, представленных на рисунке 3.3 показывает, что увеличение времени старения при одной температуре старения приводит, во-первых, к параллельному смещению кривых в область высоких температур. Следовательно, увеличение размера частиц γ' -фазы сопровождается повышением температуры M_s и M_d (рисунок 3.3, таблица 3.2). Поскольку температуры γ - α' -МП лежат ниже температуры жидкого азота, то определить их точные значения нельзя. Но изменение температуры M_s с увеличением времени старения можно определить по параллельному сдвигу кривых зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ на одном уровне напряжений (рисунок 3.3). Например, при времени старения 10 часов $\Delta M_s = T^{10 \text{ часов}}(\text{при } \sigma=500 \text{ МПа}) - T^{0.5 \text{ часа}}(\text{при } \sigma=500 \text{ МПа}) = 130 \pm 2 \text{ К}$ (таблица 3.2). Из таблицы 3.2 видно, что с увеличением времени старения температура M_s в кристаллах FeNiCoAlNb существенно повышается. Так, относительно времени старения 0.5 часа при 973 К после старения в течение 1 часа $\Delta M_s = 10 \pm 2 \text{ К}$, а после старения в течение 10 часов $\Delta M_s = 130 \pm 2 \text{ К}$. Повышение температуры M_d так же свидетельствует о повышении температуры M_s в кристаллах FeNiCoAlNb при увеличении времени старения. Изменение температуры M_d определяли как разницу температур M_d для разных времен старения: $\Delta M_d = M_d^{10 \text{ часов}} - M_d^{0.5 \text{ часа}} = 163 \pm 2 \text{ К}$. Видно, что изменение ΔM_s и ΔM_d оказывается близким. Поскольку температуры M_s и M_f γ - α' -МП лежат ниже температуры жидкого азота, как показывают исследования температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ (рисунок 3.3), то повышение температуры M_d с увеличением времени старения при одной температуре старения 973 К приводит к увеличению важного параметра γ - α' -МП в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb – температурного интервала образования мартенсита под нагрузкой ΔT_{SIM} (таблица 3.2). При наибольшем времени старения 10 часов при 973 К $\Delta T_{\text{SIM}} = 219 \pm 2 \text{ К}$. Во-вторых, увеличение размера частиц γ' -фазы приводит к увеличению прочностных свойств высокотемпературной фазы.

Таблица 3.2 – Механические свойства [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) при деформации растяжением при различной термической обработке

Термообработка, Старение 973 К	ΔM_s , К (± 2 К)	M_d , К (± 2 К)	ΔM_d , К (± 2 К)	$\sigma_{0.1}(M_d)$, МПа (± 5 К)	ΔT_{SIM} , К	$\alpha_{\text{экспер}} = \frac{d\sigma}{dT}$, МПа/К	$\Delta \sigma_{0.1} = \sigma_{0.1} -$ $\sigma_{0.1}(WQ)$, МПа при T = 460 К	$\sigma_{0.1}(r)$, МПа (по соотношению 2.1)
0.5 часа	–	260	–	889	153	2.8	140	43
1 час	10	270	10	900	178	2.8	210	55
3 часа	32	295	35	920	178	2.8	285	55
5 часов	75	365	105	998	186	2.8	460	61
7 часов	95	400	140	1015	204	2.8	530	78
10 часов	130	423	163	820	221	1.8	430	96

На рисунке 3.4 представлены данные изменения $\sigma_{0.1}$ исходной высокотемпературной фазы от времени старения в [001]-монокристаллах сплавов FeNiCoAlNb при температуре M_d (кривая 1) и при температуре выше M_d $T = 460$ К (кривая 2), так же в [001]-монокристаллах сплава FeNiAlTa, который не испытывает превращения, при температуре испытания $T = 300$ К (кривая 3) и при $T = 460$ К (кривая 4), состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов при деформации растяжением.

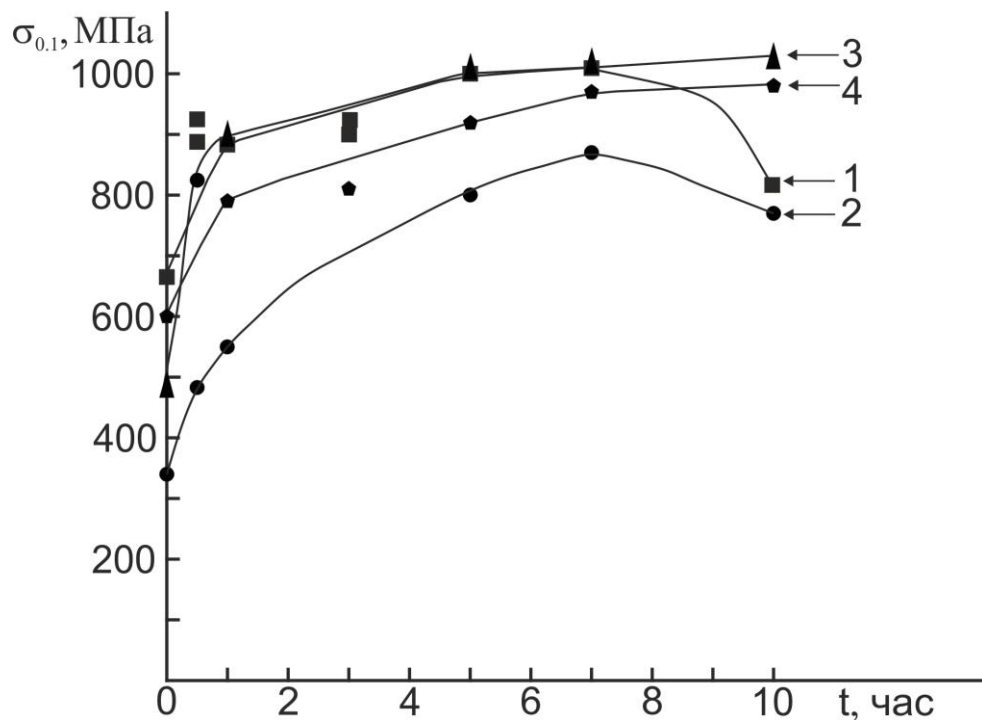


Рисунок 3.4 – Изменение осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ для [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) при 1) $T = M_d$ и 2) $T = 460$ К и сплава Fe–45Ni–11.5Al–2.5Ta (ат. %) при 3) $T = 300$ К и 4) $T = 460$ К от времени старения при деформации растяжением

Из рисунка 3.4 видно, что в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb зависимость $\sigma_{0.1}(t)$ при $T = M_d$ и $T = 460$ К характеризуется стадийностью, которая обычно имеет место в моно- и поликристаллах сплавов при выделении дисперсных частиц второй фазы [55]. А именно, на зависимости $\sigma_{0.1}(t)$, полученной при старении при одной температуре старения 973 К наблюдается три

стадии: I стадия – стадия роста напряжений $\sigma_{0.1}$; II стадия – стадия насыщения $\sigma_{0.1}$; III стадия – стадия падения $\sigma_{0.1}$ с ростом времени старения t .

Из рисунка 3.4 видно, что в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при $t = 0 - 6$ часов имеет место сильный рост напряжений, затем при $t = 6 - 7$ часов напряжения растут слабее и достигают своего максимального значения, и, наконец, при $t > 7$ часов напряжения падают. При $t = 10$ часов напряжения уменьшаются на 195 ± 5 МПа, по сравнению с $t = 7$ часами. Аналогичное поведение зависимости напряжений $\sigma_{0.1}(M_d)$ от времени старения при исследованном в работе режиме старения наблюдали ранее на монокристаллах сплава FeNiCoAlTa [68]. Электронно-микроскопические исследования структуры кристаллов FeNiCoAlNb после старения при 973 К в течение 0.5 – 10 часов показывают, что при всех временах старения частицы γ' -фазы сохраняют когерентное сопряжение с матрицей и их размер изменяется от 3 нм при старении в течение 0.5 часа до 12 – 16 нм при старении в течение 10 часов (таблица 3.1). При данном режиме старения и близком размере частиц γ' -фазы в [001]-монокристаллах сплава FeNiAlTa наблюдается только стадия роста и насыщения $\sigma_{0.1}$, тогда как стадия падения не обнаруживается (рисунок 3.4, кривые 3 и 4). Детальные исследования структуры [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb после старения при 973 К в течение 10 часов показывают, что при данном времени старения в них происходит образование частиц β -фазы, которые приводят к эффекту разупрочнения исходной фазы. И связано это с тем, что частицы β -фазы являются более крупными, чем частицы γ' -фазы, в результате начало пластического течения начинается вначале вблизи частиц β -фазы, а затем в объеме матрицы и это приводит к падению напряжений при старении в течение 10 часов при 973 К. В кристаллах FeNiAlTa β -фазы не обнаружено и падений на $\sigma_{0.1}$ на зависимости $\sigma_{0.1}(t)$ не наблюдается при близком размере частиц γ' -фазы. Детальное влияние частиц β -фазы на механические и функциональные свойства [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb будет представлено в следующей главе диссертации. Таким образом, сопоставление кинетических кривых $\sigma_{0.1}(t)$ при температуре старения сплавов FeNiCoAlNb и FeNiAlTa и структуры кристаллов

после старения позволяет сделать вывод о том, что при старении при 973 К в течение 0.5 – 10 часов упрочнение высокотемпературной фазы в [001]-монокристаллах сплава описывается соотношением (2.1).

Из соотношения (2.1) следует, что чем больше ε , γ и f , тем выше уровень напряжений высокотемпературной фазы. При старении в течение 10 часов размер частиц γ' -фазы d изменяется от 12 до 16 нм с объемной долей 20 % и оказывается больше, чем при старении в течение 0.5 часа, где $d < 3$ нм и $f = 15 - 20$ %. Это различие в размере частиц, в полном соответствии с соотношением (2.1), приводит к различию в уровне напряжений высокотемпературной фазы с ростом времени старения при одной температуре старения. Поскольку частицы γ' -фазы являются упорядоченными по типу $L1_2$, то на упрочнение исходной фазы при скольжении может оказывать влияние упорядочение в частицах [55]. Сделанная оценка показала, что вклад от упорядочения в частицах составляет 20 % от общего эффекта упрочнения и детально в работе не анализируется.

Величина $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ при временах старения 0.5 – 7 часов при 973 К остается неизменной и равной 2.8 МПа/К, а при 10 часах старения уменьшается до 1.8 МПа/К (таблица 3.2).

На рисунках 3.5 и 3.6 представлены экспериментальные данные по изучению деформации превращения ε_{tr} в экспериментах по термоциклированию при охлаждении/нагреве при постоянных внешних растягивающих напряжениях для [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов. Видно, что в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, под нагрузкой реализуется одностадийное γ – α' -МП. В кристаллах, состаренных в течение 0.5 и 1 часа при 973 К, γ – α' -МП при нагреве до комнатной температуры оказывается необратимым, поскольку температура A_f^σ под нагрузкой из-за ограничения нагрева до высоких температур на установке не достигается и γ – α' -МП характеризуется широким температурным гистерезисом $\Delta T^\sigma > 200$ К. При снятии нагрузки на поверхности образца при $T = 300$ К наблюдается остаточный мартенсит, который при нагреве до 373 К и выдержке при этой температуре в течение 0.5 часа исчезает, и образец

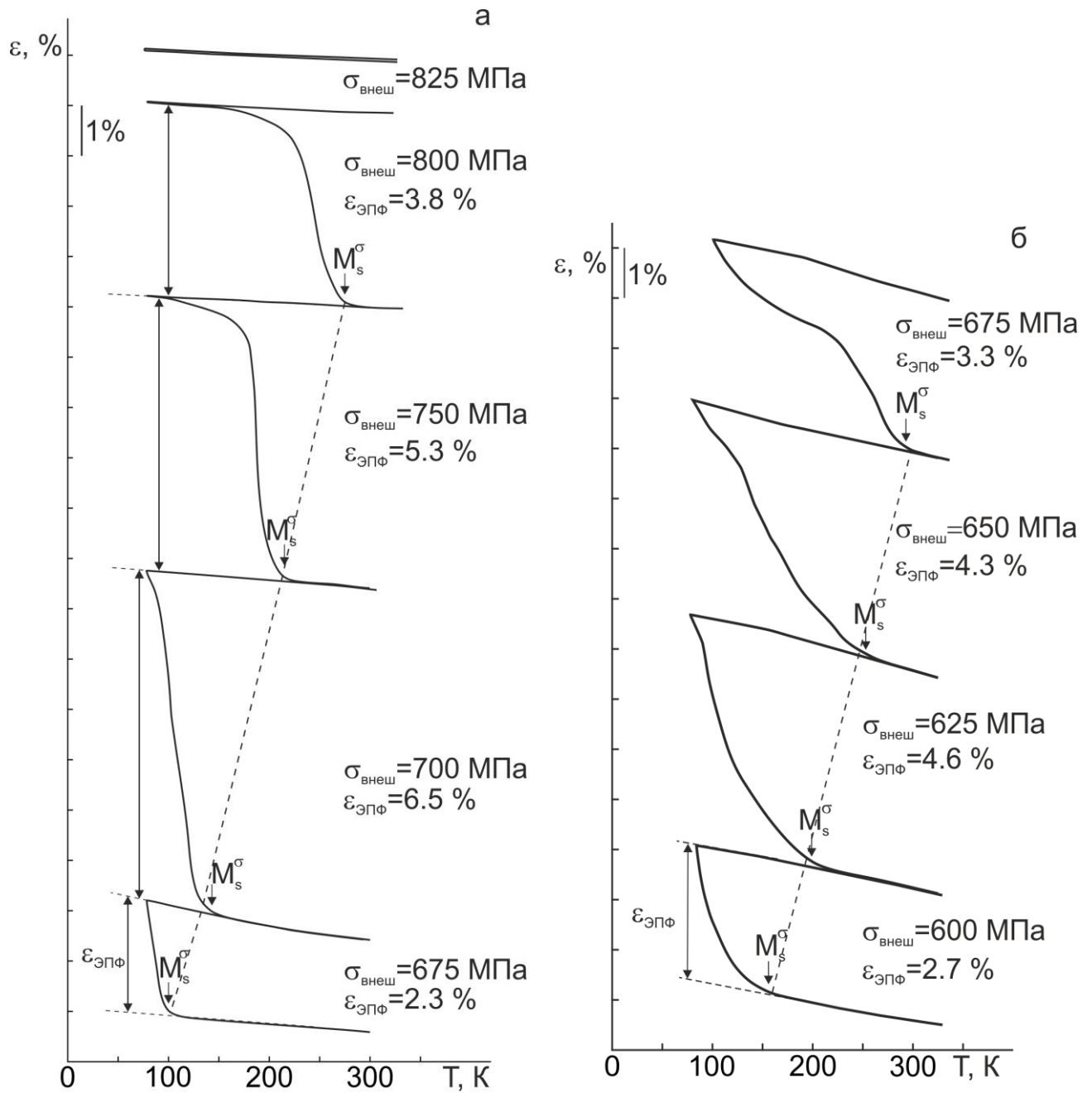


Рисунок 3.5 – Величина эффекта памяти формы $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ под постоянной внешней растягивающей нагрузкой $\sigma_{\text{внеш}}$ для [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение (а) – 0.5 часа; (б) – 1 часа

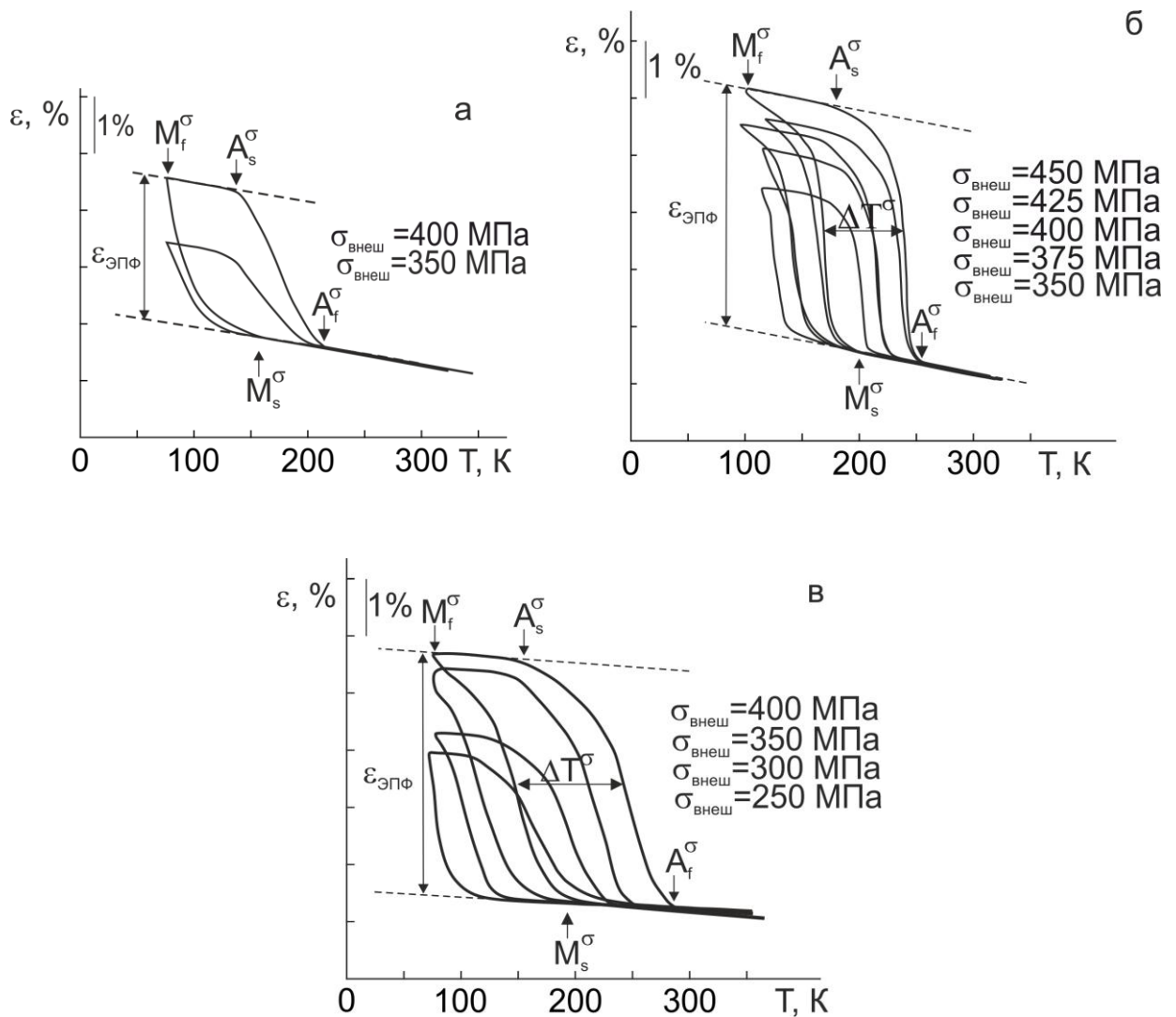


Рисунок 3.6 – Величина эффекта памяти формы $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ под постоянной внешней растягивающей нагрузкой $\sigma_{\text{внеш}}$ для [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение (а) – 5 часов; (б) – 7 часов; (в) – 10 часов. M_s^σ , M_f^σ , A_s^σ , A_f^σ – соответствуют последнему циклу при максимальной нагрузке

при этом восстанавливает свои исходные размеры. Следовательно, [001]-кристаллы сплава FeNiCoAlNb, состаренные при 973 К, 0.5 – 1 час проявляют ЭПФ. Внешние напряжения $\sigma_{\text{внеш}}$, при которых в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb после старения при 973 К в течение 0.5 и 1 часа наблюдается ЭПФ равны, соответственно, 675 и 600 МПа. При этих напряжениях величина ЭПФ составляет 2.3 ± 0.2 и 2.7 ± 0.2 %, соответственно, при 0.5 и 1 часа старения при 973 К. При меньших $\sigma_{\text{внеш}}$ ЭПФ в экспериментах по охлаждению/нагреву под нагрузкой в этих кристаллах не обнаружен, поскольку нет условия для развития МП под напряжением. В [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 0.5 часа, максимальные значения ЭПФ равные 6.5 ± 0.2 % достигаются при $\sigma_{\text{внеш}} = 700$ МПа и по величине оказываются меньше теоретической величине деформации решетки в [001]-ориентации при растяжении для γ - α' -МП, равной 8.7 % [15, 22]. При снятии нагрузки при $T = 300$ К на поверхности образца вновь наблюдается остаточный мартенсит, который при нагреве до 373 К и выдержке при этой температуре в течение 0.5 часа не исчезает, а размеры образца при этом не равны исходным до испытания при данных напряжениях. Следовательно, в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 0.5 и 1 часа, наблюдается стабилизация α' -мартенсита после снятия нагрузки. При дальнейшем увеличении напряжений $\sigma_{\text{внеш}} > 700$ МПа происходит уменьшение величины ЭПФ (рисунок 3.5 и 3.7) и увеличение объемной доли остаточного α' -мартенсита. И, наконец, при $\sigma_{\text{внеш}} = 825$ МПа γ - α' -МП под нагрузкой при охлаждении/нагреве не происходит, а образец весь находится в мартенситном состоянии (рисунок 3.8).

Аналогичное поведение при изучении ЭПФ под нагрузкой при охлаждении/нагреве обнаружено в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 1 час (рисунок 3.5 б, 3.7). Как видно из рисунка 3.5 б в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 1 час, максимальная величина ЭПФ равная 4.6 ± 0.2 % наблюдается при $\sigma_{\text{внеш}} = 625$ МПа, которая с ростом напряжений уменьшается до 3.3 ± 0.2 % и $\sigma_{\text{внеш}} = 700$ МПа образец разрушается.

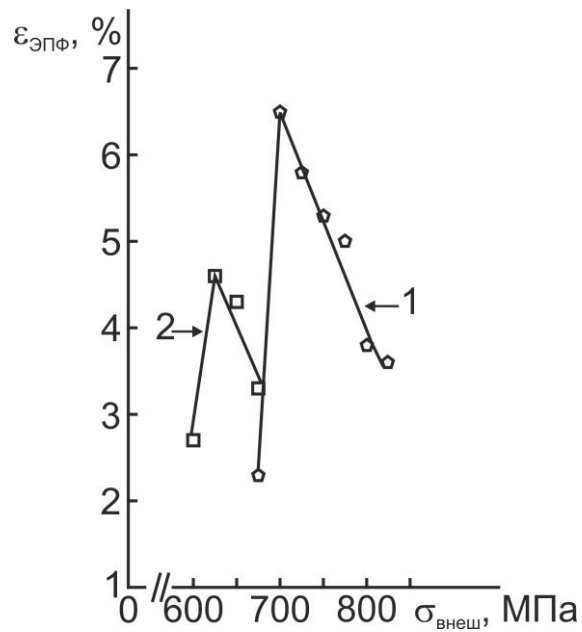


Рисунок 3.7 – Изменение величины деформации превращения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ от уровня внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ в $[001]$ -монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение (1) – 0.5 часа; (2) – 1 часа

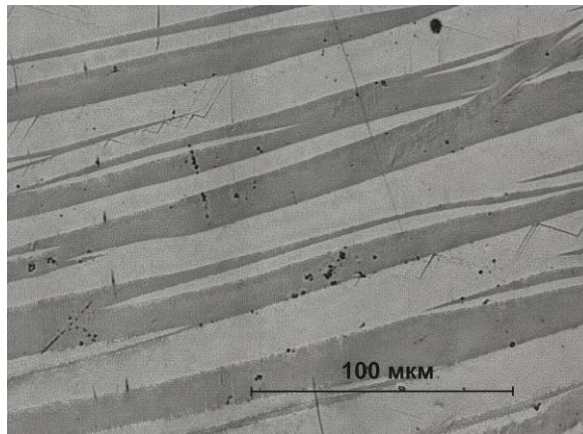


Рисунок 3.8 – Металлографическое наблюдение остаточного мартенсита на поверхности $[001]$ -монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 0.5 часа, после цикла охлаждения/нагрев при $\sigma_{\text{внеш}} = 800 \text{ МПа}$, $T = 300 \text{ К}$

При увеличении времени старения $t = 5 - 10$ часов при 973 К в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb в отличие от старения при 973 К, 0.5 – 1 час в экспериментах по исследованию ЭПФ под нагрузкой кривая $\varepsilon(T)$ имеет замкнутый вид, т.е. γ - α' -МП при нагреве оказывается обратимым и, таким образом, реализуется ЭПФ (рисунок. 3.6). Как видно из рисунка 3.6 при старении в течение 5 – 10 часов при 973 К ЭПФ наблюдается при внешних напряжениях $\sigma_{\text{внеш}} = 250 - 350$ МПа. Эти напряжения оказываются значительно ниже напряжений для проявления ЭПФ под нагрузкой в кристаллах, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 1 часа (рисунок 3.5 и 3.6). При $\sigma_{\text{внеш}} = 250 - 350$ МПа γ - α' -МП характеризуется узким температурным гистерезисом $\Delta T^{\circ} = 70 - 90$ (± 2) К, который с увеличением $\sigma_{\text{внеш}}$ остается неизменным (рисунок 3.6 и 3.9). При малых

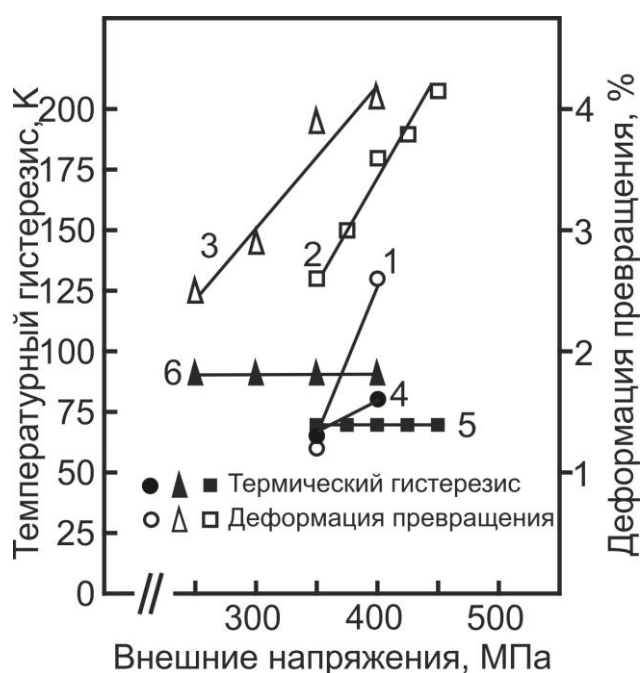


Рисунок 3.9 – Зависимость величины деформации превращения (кривые 1, 2 и 3) и величины температурного гистерезиса (кривые 4, 5 и 6) от уровня внешних приложенных напряжений в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 5 часов (1, 4), 7 часов (2, 5) и 10 часов (3, 6)

При исследовании ЭПФ под нагрузкой при всех временах старения температура M_s^σ под нагрузкой растет (рисунок 3.5 и 3.6). При этом величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma$ в кристаллах, состаренных в течение времени 0.5 – 1 часа оказывается меньше величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ для соответствующей обработки, полученной при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ (таблица 3.3). В кристаллах, состаренных при 973 К в течение 5 – 10 часов, величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma$ равна по величине $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ для соответствующей обработки, полученной при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Функциональные характеристики, полученные при исследовании ЭПФ [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) при деформации растяжением при различной термической обработке

Старение при 973 К	$\alpha_{K/KL} = \frac{d\sigma_{0.1}}{dT}$, МПа/К	$\alpha_{ЭПФ} = \frac{d\sigma}{dM_s}$, МПа/К	ΔT^σ , К (± 2)	$\varepsilon_{теор}$, %	$\varepsilon_{ЭПФ}$, % (± 0.2)
0.5 часа	2.8	0.75	> 200	8.7	6.5
1 час	2.8	0.6	> 200	8.7	4.6
5 часов	2.8	2.8	70	8.7	2.6
7 часов	2.8	2.8	70	8.7	4.3
10 часов	1.8	1.8	90	8.7	4.2

Примечание – величина $\alpha_{K/KL} = \frac{d\sigma_{0.1}}{dT}$ получена при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$, а $\alpha_{ЭПФ} = \frac{d\sigma}{dM_s}$ в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой.

На рисунке 3.10 представлены данные по зависимости величины деформации превращения ε_{tr} и температурного гистерезиса ΔT^σ , полученных в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой, от размера частиц γ' -фазы. Из рисунка 3.10 видно, что при $\sigma_{внеш}$, при которой наблюдается максимальная величина ε_{tr} с увеличением размера частиц γ' -фазы до 8 нм вначале уменьшается, а

затем вновь возрастает, а ΔT^σ уменьшается, затем при $d = 8 - 14$ нм остается неизменным и при $d > 14$ нм увеличивается.

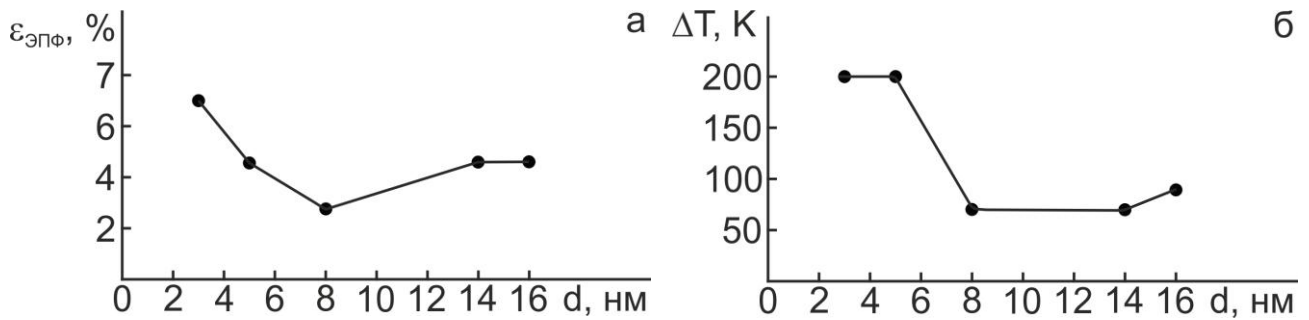


Рисунок 3.10. Зависимость величины деформации превращения $\varepsilon_{т}$ (а) и температурного гистерезиса ΔT^σ (б) от размера частиц γ' -фазы, полученная при изучении ЭПФ под нагрузкой, при которой наблюдается максимальная величина $\varepsilon_{т}$

Итак, экспериментально установлено, что при увеличении времени старения при 973 К или размера частиц γ' -фазы в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb наблюдается повышение температуры M_s , уменьшение величины температурного гистерезиса и ЭПФ под нагрузкой. При старении в течение 0.5 – 1 часа при 973 К (размер частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм) наблюдается стабилизация α' -мартенсита, которая отсутствует с увеличением времени старения (размер частиц γ' -фазы $d > 5$ нм).

Известно [24, 25, 84, 92–95], что изменение температуры M_s начала развития МП в кристаллах при выделении частиц γ' -фазы может быть связано с несколькими факторами:

$$\Delta M_s = \frac{\delta T_0}{\delta C_{\text{матр}}} \Delta C_{\text{матр}} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_{0.1}} \Delta \sigma_{0.1} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_i} \Delta \sigma_i. \quad (3.2)$$

В соотношении (3.2) первый член $\frac{\delta T_0}{\delta C_{\text{матр}}} \Delta C_{\text{матр}}$ описывает изменение химического состава матрицы при выделении частиц γ' -фазы в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb. Частицы γ' -фазы имеют состав $(\text{FeNiCo})_3\text{AlNb}$, следовательно, их выделение приводит к обеднению матрицы по содержанию

элементов: Fe, Ni, Co, Al и Nb. В результате согласно [92–94], это должно приводить к повышению температуры M_s . Повышение температуры M_s при выделении частиц второй фазы ранее было обнаружено на ряде моно- и поликристаллов сплавов, так, например, в сплавах Ti-Ni при выделении частиц Ti_3Ni_4 [25], в сплавах Cu-Zn-Al [96, 97], Co-Ni-Ga при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы [24, 84].

При старении при 973 K в течение 0.5 – 10 часов, как было установлено при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$, в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb уровень напряжений для деформации высокотемпературной фазы на пределе текучести растет с увеличением времени старения. Следовательно, частицы γ' -фазы должны приводить к увеличению сопротивления для движения межфазных и двойниковых границ при МП [24, 25, 84] и, таким образом увеличивать степень переохлаждения. Это описывает второй член в соотношении (3.2), который приводит к понижению M_s .

И, наконец, при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, которые сами не испытывают МП [12, 13], в кристаллах при включении частиц γ' -фазы в кристаллы α' -мартенсита возникают дополнительно упругие внутренние напряжения $\Delta\sigma_i$ за счет упругой деформации частиц при МП. Это приводит к росту упругой энергии материала при развитии превращений и к увеличению степени переохлаждения ΔT , а, следовательно, и к понижению температуры M_s [92–94]. Это описывает третий член в соотношении (3.2).

Экспериментально, по исследованию температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, установлено, что при увеличении размера частиц γ' -фазы происходит параллельный сдвиг кривых $\sigma_{0.1}(T)$ в область высоких температур и величина $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ при этом остается неизменной (рисунок 3.4, таблица 3.2), что подтверждает повышение температуры M_s . Действительные значения температур МП в кристаллах FeNiCoAlNb определить не удастся, так как они находятся ниже температуры жидкого азота. Из данных исследования зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ видно, что при увеличении времени старения в

кристаллах FeNiCoAlNb температура M_s возрастает. Из соотношения (3.2) следует, что в повышение M_s первый член дает больший вклад по сравнению со вторым и третьим в кристаллах FeNiCoAlNb при выделении наноразмерных частиц γ' -фазы. В сплавах Co–Ni–Ga с наноразмерными частицами γ' -фазы $d = 3 - 25$ нм в отличие от сплава FeNiCoAlNb температура M_s понижается. Это значит, что в сплавах Co–Ni–Ga с наноразмерными частицами γ' -фазы уменьшение температуры M_s определяется вторым и третьим членами в соотношении (3.2) [84]. В сплавах Ti–Ni при выделении мелких дисперсных частиц $d = 25 - 30$ нм температура M_s понижается относительно закаленных кристаллов, а при выделении крупных частиц $d = 100 - 420$ нм, наоборот, повышается [25]. Вклад в понижение температуры M_s при выделении мелких частиц в сплавах Ti–Ni, также как и в сплавах Co–Ni–Ga дают второй и третий члены (соотношение 3.3), а повышение M_s при выделении крупных частиц определяется первым членом в соотношении 3.2.

В экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой было установлено, что минимальная деформация превращения ε_{tr} в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, проявляется при разном уровне внешних приложенных напряжениях (рисунок 3.5 и 3.6).

Экспериментально, при исследовании температурной зависимости $\rho(T)$ в кристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, температуры γ - α' -МП M_s и A_f не определяются, следовательно, они находятся ниже температуры жидкого азота. Известно, что при $T = M_s$ МП в отсутствии внешних напряжений, как уже было отмечено в обзоре работы, происходит при условии [3, 26]:

$$\Delta G_{ch}(T) + \Delta G_{el}(T) + \Delta G_{diss}(T) = 0. \quad (3.3)$$

Здесь $\Delta G_{ch}(T)$ – изменение свободной химической энергии при γ - α' -МП, которая при $T > T_0$ больше нуля, а при $T < T_0$, напротив, меньше нуля, $\Delta G_{el}(T)$ – упругая энергия, возникающая при γ - α' -МП, $\Delta G_{diss}(T)$ – необратимая энергия при γ - α' -МП, которая определяется внутренним сопротивлением матрицы и частиц γ' -

фазы движению межфазной границы «аустенит-мартенсит». При $T > M_s$ для развития γ - α' -МП необходима механическая энергия:

$$\Delta G_{\text{mech}}(T) = \Delta G_{\text{ch}}(T) + \Delta G_{\text{el}}(T) + \Delta G_{\text{diss}}(T). \quad (3.4)$$

Полагая, что для начала МП при фиксированной температуре необходима механическая энергия $\Delta G_{\text{mech}}(T) = \sigma_{0.1}(T)\varepsilon_{\text{tr}}(T)$ [3, 84] (ε_{tr} – деформация превращения), то соотношение (3.4) можно представить в виде:

$$\sigma_{0.1}(T) = \frac{\Delta G_{\text{mech}}}{\varepsilon_{\text{tr}}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{tr}}} [\Delta G_{\text{ch}}(T) + \Delta G_{\text{el}}(T) + \Delta G_{\text{diss}}(T)]. \quad (3.5)$$

Используя соотношение (3.5) и схематическое представление изменения свободных энергий Гиббса аустенитной и мартенситной фаз от температуры (рисунок 3.11) можно объяснить разный уровень напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$, необходимый для появления деформации превращения ε_{tr} в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой, в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb при выделении частиц γ' -фазы разного размера. Для простоты анализа будем считать, что ε_{tr} и $\Delta G_{\text{el}}(T)$ в соотношении (3.5) не зависят от времени старения или размера частиц γ' -фазы, температура T_0 при всех временах старения при 973 К остается постоянной, поскольку объемная доля частиц γ' -фазы оказывается близкой (таблица 3.1) и $\Delta G_{\text{ch}} < 0$ вблизи температуры жидкого азота, так как $T = 77 \text{ К} > T_0$. В этом случае в кристаллах, состаренных в течение 0.5 – 1 часа, $\Delta G_{\text{ch}}(T)$ и $\Delta G_{\text{diss}}(T)$ должны быть больше, чем для кристаллов, состаренных в течение 5 – 10 часов, так как $M_s^1 < M_s^2$ (M_s^1 – температура начала МП в кристаллах после малых времен старения $t = 0.5 - 1$ час, а M_s^2 – при $t > 1$ часа) (рисунок 3.11).

При исследовании температурной зависимости осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ кривые $\sigma_{0.1}(T)$ с увеличением времени старения параллельно смещаются в область высоких температур (рисунок 3.3). Следовательно, чем меньше время старения, тем ниже температура M_s и больше $\Delta G_{\text{ch}}(T)$ для начала γ - α' -МП при охлаждении (рисунок 3.11). Величина $\Delta G_{\text{diss}}(T)$ определяется величиной ΔT^σ , которая с ростом времени старения уменьшается. В кристаллах, состаренных в течение 0.5 – 1 часа, величина ΔT^σ в 2.8 раза больше, чем при старении в течение 5 – 10 часов (рисунок 3.5 и 3.6). В результате при $T \geq 77 \text{ К}$ для появления деформации

превращения ε_{tr} в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой в кристаллах, состаренных в течение 0.5 – 1 часа необходимы более высокие $\sigma_{внеш}$, чем в кристаллах, состаренных в течение 5 – 10 часов. Аналогичная ситуация должна наблюдаться, как будет показано, в следующем разделе работы, при исследовании сверхэластичного поведения в этих кристаллах. При фиксированной температуре испытания, например 77 К, в кристаллах с меньшим размером частиц γ' -фазы γ – α' -МП под нагрузкой должно развиваться при более высоких напряжениях $\sigma_{внеш}$, чем в кристаллах с большим размером частиц.

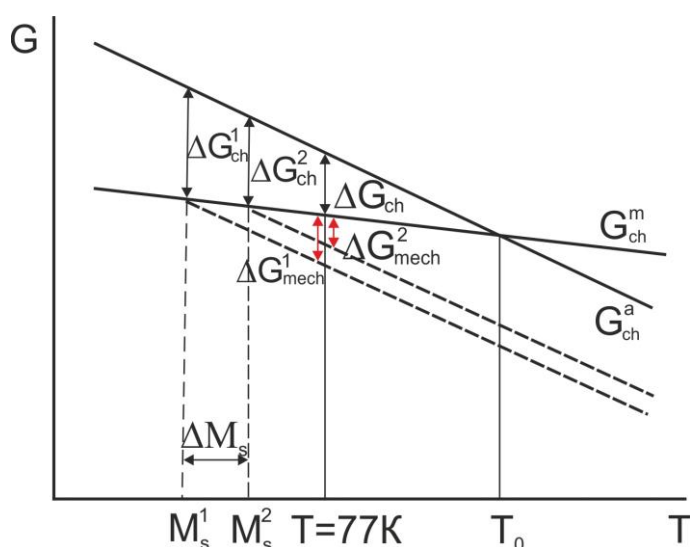


Рисунок 3.11 – Схематичное представление изменения свободных энергий

Гиббса аустенитной и мартенситных фаз от температуры: ΔG_{ch}^a – свободная энергия аустенита; ΔG_{ch}^m – свободная энергия мартенсита; M_s^1 – температура начала МП в кристаллах после малых времен старения ($t = 0.5 - 1$ час); M_s^2 – температура начала МП в кристаллах после больших времен старения ($t > 1$ час);

ΔM_s – изменение M_s при увеличении времени старения; ΔG_{ch}^1 – и ΔG_{ch}^2 – соответственно, изменение химической энергии при малых и больших временах старения; ΔG_{mech}^1 – и ΔG_{mech}^2 – соответственно, изменение механической энергии при малых и больших временах старения; $T = 77$ К – температура, при которой МП идет за счет изменения химической ΔG_{ch} и механической энергий ΔG_{mech}

В [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb при старении в течение 0.5 – 1 часа при 973 К экспериментально обнаружен эффект стабилизации α' -мартенсита в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой, а при увеличении времени старения этот эффект отсутствует (рисунок 3.5 и 3.6). Под эффектом стабилизации мартенсита напряжений понимают увеличение температуры конца обратных МП A_f^σ под нагрузкой, которая определяется по температуре появления совершенной петли СЭ в экспериментах по изучению СЭ или по замкнутой петле $\varepsilon(T)$ -кривой в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой, по сравнению с температурой конца обратных МП A_f без нагрузки, полученной при изучении температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ или методом ДСК [98]. Ранее эффект стабилизации мартенсита был получен на монокристаллах сплавов CoNiGa [24, 52] и CoNiAl [99] в экспериментах при изучении СЭ. В работах [24, 52, 99] было показано, что стабилизация мартенсита в экспериментах по изучению СЭ была связана с превышением величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ величины напряжений для начала развития МП под нагрузкой $\sigma_{0.1}$. Для выяснения физической причины появления эффекта стабилизации α' -мартенсита в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb в настоящей работе были проведены дополнительные эксперименты по изучению ЭПФ под нагрузкой в большем температурном интервале. В новых экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой к монокристаллам нагрузку $\sigma_{\text{внеш}} = 550$ МПа прикладывали при температуре $T = 250$ К, которая ниже температуры M_d , для того, чтобы исключить пластическую деформацию исходной высокотемпературной фазы (рисунок 3.12). При $\sigma_{\text{внеш}} = 550$ МПа в [001]-кристаллах появляется ЭПФ величиной 0.5 ± 0.2 % и температурный гистерезис при нагреве до 370 К оказывается замкнутым (рисунок 3.12). Температура $A_f^\sigma = 325 \pm 2$ К и величина температурного гистерезиса составляет $\Delta T^\sigma = A_f^\sigma - M_s^\sigma = 180 \pm 2$ К. Таким образом, экспериментально установлено, что при старении в течение 0.5 часа при 973 К кристаллы FeNiCoAlNb действительно характеризуются широким температурным гистерезисом. Увеличение нагрузки до $\sigma_{\text{внеш}} = 600$ МПа, как было ранее показано

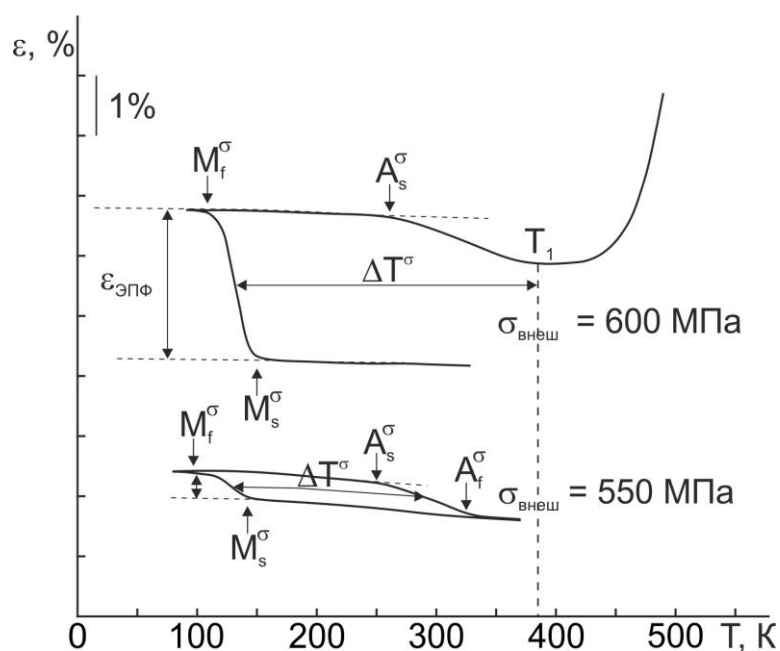


Рисунок 3.12 – Величина эффекта памяти формы $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ под постоянной внешней растягивающей нагрузкой $\sigma_{\text{внеш}}$ для [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 0.5 часа

(рисунок 3.5) сопровождается ростом величины ЭПФ. В данном случае ЭПФ равен 3 ± 0.2 %. Как видно из рисунка 3.12, когда к кристаллу приложена нагрузка $\sigma_{\text{внеш}} = 600$ МПа, при нагреве при достижении температуры A_s^σ начинается обратное МП, которое как и в предыдущих экспериментах, представленных на рисунке 3.5, не завершается. Из рисунка 3.12 видно, что при достижении температуры $T_1 = 385 \pm 2$ К на кривой $\varepsilon(T)$ вновь имеет место рост деформации при $\sigma_{\text{внеш}} = 600$ МПа, но только в области высоких температур и это не связано с МП. При дальнейшем увеличении нагрузки 650 МПа величина ЭПФ уменьшается аналогично экспериментам, представленным на рисунке 3.5. Следует отметить тот факт, что величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma$, полученная в этих экспериментах при $\sigma_{\text{внеш}} = 550 - 600$ МПа, совпадает с величиной $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$, полученной при изучении температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в [001]-кристаллах после старения при 973 К, 0.5 часа (рисунок 3.12), а при увеличении нагрузки до 650 МПа величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma$ не совпадает с $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ и имеет меньшие значения (таблица 3.3).

Для того чтобы понять причину появления стабилизации α' -мартенсита в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb после старения при 973 К, 0.5 часа в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой проведем анализ экспериментов по ЭПФ под нагрузкой одновременно с температурной зависимостью $\sigma_{0.1}(T)$ (рисунок 3.13).

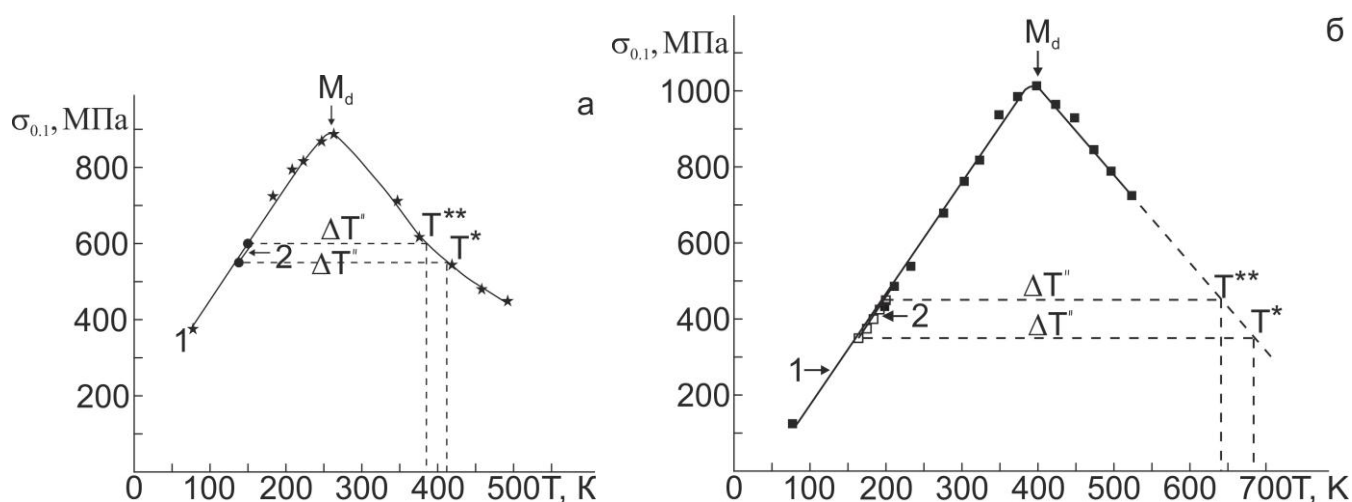


Рисунок 3.13 – Зависимость напряжений $\sigma_{0.1}$, полученных при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ (кривая 1) и $\sigma_{0.1}(M_s^\sigma)$ при изучении ЭПФ под нагрузкой (кривая 2) для [001]-монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение а) 0.5 часа и б) 7 часов, при деформации растяжением

Для этого необходимо учитывать два важных момента. Во-первых, температурная зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ при старении 973 К в течение 0.5 часа, как видно из рисунка 3.13, имеет две стадии с близкими по величине значениями α , но с разным знаком: на первой стадии, когда происходит развитие МП под нагрузкой $|\alpha_1| = d\sigma_{0.1}/dT = 2.8$ МПа/К имеет положительный знак и на второй стадии, связанной с началом пластической деформации высокотемпературной фазой $|\alpha_2| = d\sigma_{0.1}/dT = 2.5$ МПа/К имеет отрицательный знак.

Во-вторых, при старении в течение 0.5 часа при 973 К ЭПФ появляется при высоких $\sigma_{\text{внеш}}$ из-за низкой температуры M_s и γ - α' -МП при этом характеризуется

широким температурным гистерезисом $\Delta T^\sigma = 180 \pm 2$ К. В этом случае, если к кристаллу приложить напряжения при $T < M_d$, например $\sigma_{\text{внеш}} = 550$ МПа, при которых обратное МП при нагреве завершится до достижения температуры T^* пластической деформации высокотемпературной фазы (вторая стадия на кривой $\sigma_{0.1}(T)$), то температурный гистерезис будет замкнутым и никакой пластической деформации исходной высокотемпературной фазы не произойдет при этих $\sigma_{\text{внеш}} = 550$ МПа. При увеличении нагрузки происходит повышение температур МП. И как видно из рисунка 3.13 а, температурный интервал между первой и второй стадиями сокращается. Это значит, что если температура T_1 (рисунок 3.12) будет выше температуры T^{**} , то при достижении этой температуры под нагрузкой будет происходить пластическая деформация высокотемпературной фазы, сопровождающая обратное МП, что экспериментально установлено (рисунок 3.12). В этом случае введенные дефекты при пластической деформации исходной фазы при $\sigma_{\text{внеш}}$ будут стабилизировать мартенсит и γ - α' -МП при нагреве полностью останется незавершенным. При дальнейшем изучении ЭПФ под нагрузкой на этих кристаллах остаточный застabilизированный мартенсит будет облегчать процессы образования новых кристаллов α' -мартенсита под нагрузкой. В этом случае величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma$, полученная в этих экспериментах при $\sigma_{\text{внеш}} = \text{const}$, будет меньше, чем величина $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$, полученная в экспериментах при изучении температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ (таблица 3.3). Если при обратном МП пластическая деформация исходной фазы не происходит, то величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma$, полученная в экспериментах при $\sigma_{\text{внеш}} = \text{const}$, будет совпадать с величиной $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$, полученной в экспериментах по изучению температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$, как это получено при $\sigma_{\text{внеш}}$ равном 550 и 600 МПа.

При увеличении времени старения при 973 К эффект стабилизации в этих кристаллах в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой отсутствует. Во-первых, увеличение времени старения приводит к повышению температуры M_s и кривые $\sigma_{0.1}(T)$ параллельно смещаются в область высоких температур. Во-вторых, γ - α' -МП под нагрузкой в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой с

увеличением времени старения при 973 К наблюдается при меньших напряжениях $\sigma_{\text{внеш}} 350 - 450$ МПа по сравнению со старением при 973 К, 0.5 часа. В-третьих, γ - α' -МП с ростом размера частиц характеризуется узким температурным гистерезисом $\Delta T^\sigma = 70$ К, который оказывается меньше температурного интервала между первой и второй стадиями на температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ $\Delta T'' = 450$ К при $\sigma_{\text{внеш}} = 450$ МПа. И, наконец, в-четвертых, уровень напряжений высокотемпературной фазы с увеличением времени старения растет и при максимальных напряжениях $\sigma_{\text{внеш}}$, при которых наблюдается ЭПФ величина температурного гистерезиса оказывается меньше температуры T^{**} на кривой $\sigma_{0.1}(T)$, при которой будет под нагрузкой происходить пластическая деформация исходной высокотемпературной фазы (рисунок 3.13 б).

Максимальная величина ЭПФ под нагрузкой $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 6.5 \pm 0.2$ % обнаружена при старении в течение 0.5 часа при 973 К, которая с увеличением времени старения уменьшается (таблица 3.3, рисунок 3.7). Экспериментальные значения величины ЭПФ оказываются меньше теоретически рассчитанной величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7\%$ для данной ориентации при растяжении для γ - α' -МП [15, 22]. Недостижение экспериментальных значений ЭПФ величины $\varepsilon_0 = 8.7$ % связано с разрушением кристаллов раньше, чем они достигнут теоретического значения.

Итак, экспериментальные исследования температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ и ЭПФ под нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, показывают, что условия для смены типа γ - α' -МП от нетермоупругого в однофазном состоянии к термоупругому γ - α' -МП достигаются за счет выделения наноразмерных частиц γ' -фазы размерами d от 3 нм до 12 – 16 нм. В следующем разделе главы будут представлены результаты исследований сверхэластичного поведения в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb с частицами γ' -фазы и выяснено влияние времени старения при 973 К или размера частиц γ' -фазы на величину СЭ и ее температурный интервал при деформации растяжением.

3.2 Влияние размера частиц γ' -фазы на величину сверхэластичности в [001]-монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb

В разделе 3.1 настоящей работы было показано, что при старении в течение 0.5–10 часов при 973 К выделение частиц γ' -фазы размером от 3 нм до 12 – 16 нм в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb приводит к смене кинетики γ – α' -МП от нетермоупругого в однофазном состоянии без частиц к термоупругому с частицами γ' -фазы. Показано, что при развитии термоупругого γ – α' -МП под постоянной растягивающей нагрузкой при охлаждении/нагреве в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb наблюдается ЭПФ, величина которого зависит от времени старения при температуре 973 К и, соответственно, от размера частиц γ' -фазы. Следует отметить тот факт, что максимальная величина ЭПФ под нагрузкой, близкая к величине деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7 \%$ в кристаллах данной ориентации при растяжении для γ – α' -МП [15, 22], наблюдается при наименьшем размере частиц γ' -фазы $d = 3$ нм. С увеличением размера частиц γ' -фазы величина ЭПФ под нагрузкой уменьшалась до $4.2 \pm 0.2 \%$. Одна из причин недостижения теоретического значения ЭПФ под нагрузкой – это разрушение кристаллов прежде, чем они достигнут теоретического значения $\varepsilon_0 = 8.7 \%$. Кроме того было показано, что увеличение времени старения при температуре 973 К сопровождается повышением температур γ – α' -МП, уровня напряжений исходной высокотемпературной фазы и, соответственно, расширением температурного интервала образования мартенсита под нагрузкой, а так же уменьшением величины температурного гистерезиса. Это значит, что в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при выделении частиц γ' -фазы есть все необходимые условия для проявления СЭ [3, 5].

В данном разделе работы представлены результаты исследования величины СЭ $\varepsilon_{СЭ}$, температурного интервала проявления СЭ $\Delta T_{СЭ}$ и величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb в зависимости от времени старения при температуре 973 К при деформации растяжением [58–67, 100].

На рисунках 3.14 – 3.16 представлены кривые $\sigma(\varepsilon)$ для [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при $T = 973$ К, в зависимости от времени старения и температуры испытания. Из рисунков 3.14 – 3.16 видно, что в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, наблюдается СЭ, температурный интервал которой $\Delta T_{\text{СЭ}}$ зависит от времени старения. Исследование температурного интервала СЭ $\Delta T_{\text{СЭ}}$ проводили на одном образце. Для сохранения образца величину пластической деформации при каждой температуре испытания задавали равной 1 – 2 %. Из рисунков 3.14 – 3.16 видно, что в [001]-монокристаллах, состаренных в течение 0.5 – 10 часов, минимальная температура, при которой наблюдается СЭ, оказывается равной 77 К. Это является качественным подтверждением того, что температура A_f конца обратного МП при нагреве оказывается ниже температуры жидкого азота. Максимальная температура T_1 , при которой наблюдается замкнутая совершенная петля СЭ без необратимой деформации и, следовательно, которая определяет верхний предел проявления СЭ или температурный интервал СЭ $\Delta T_{\text{СЭ}} = T_1 - 77$ К, зависит от времени старения. Так, в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа $T_1 = 230$ К, в течение 1 часа $T_1 = 255$ К, в течение 3 часов $T_1 = 255$ К, в течение 5 часов $T_1 = 263$ К, в течение 7 часов $T_1 = 281$ К, а в течение 10 часов $T_1 = 298$ К. В результате с увеличением времени старения при 973 К от 0.5 часа до 10 часов $\Delta T_{\text{СЭ}}$ увеличивается на 68 К. Следует отметить, что температура T_1 при каждом времени старения при 973 К оказывается ниже температуры M_d для соответствующего времени старения на $30 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ (рисунок 3.3, 3.15 – 3.17), то есть СЭ в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb наблюдается вблизи температуры M_d . Обычно в поли- и монокристаллах сплавов, испытывающих МП под нагрузкой температура T_1 , при которой имеет место совершенная СЭ значительно ниже температуры M_d [23–25]. Так, в моно- и поликристаллах Ti–Ni T_1 ниже M_d на 50 К [25], Co–Ni–Ga ниже M_d на 200 К [24], а в Ni–Fe–Ga(Co) ниже M_d на 290 К [23].

Максимальную величину СЭ $\varepsilon_{\text{СЭ}}$ при каждом времени старения при 973 К в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb при деформации растяжением

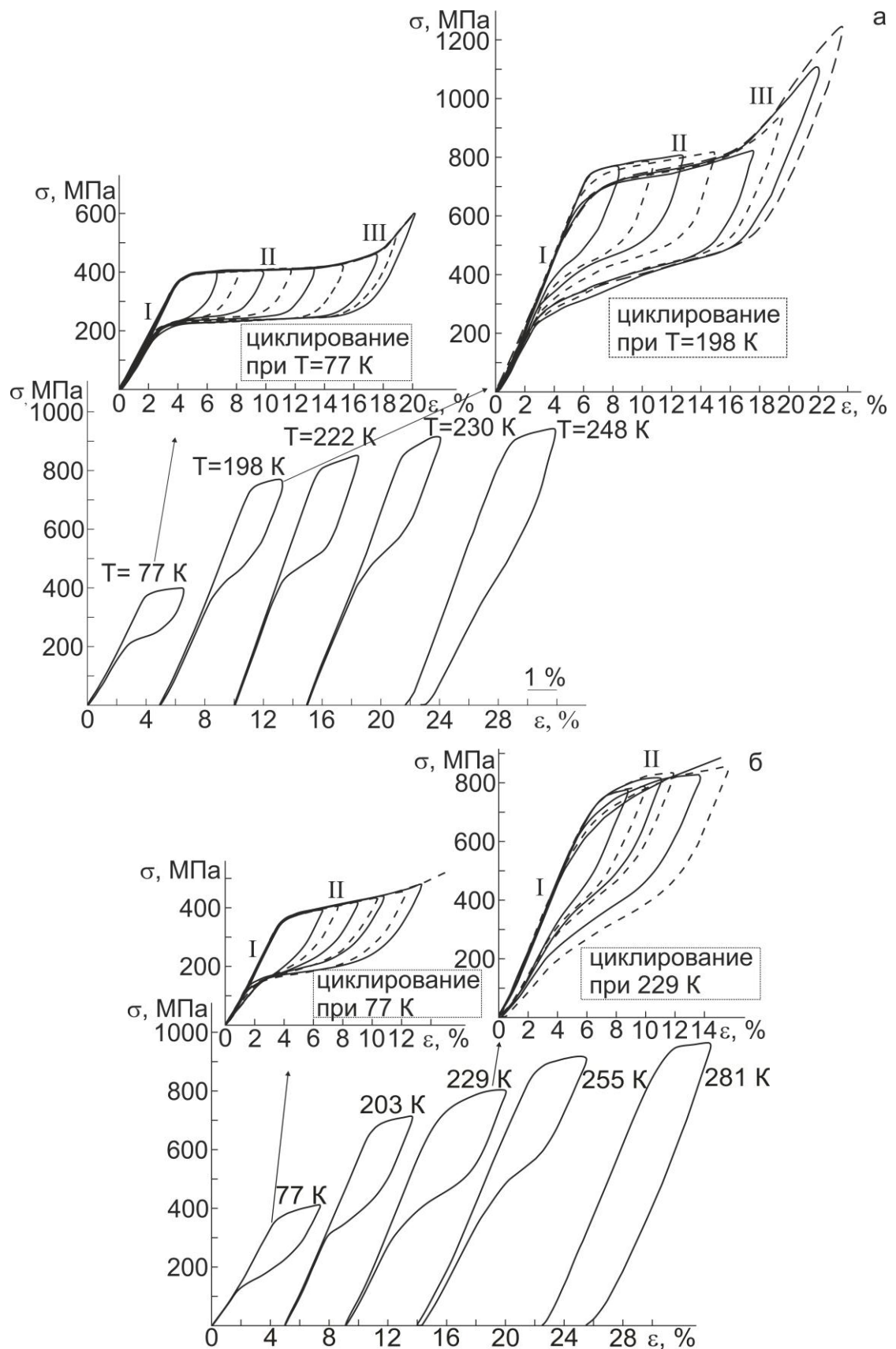


Рисунок 3.14 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ сверхэластичности для [001]-монокристаллов сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ K в течение а) 0.5 часа и б) 1 часа при деформации растяжением

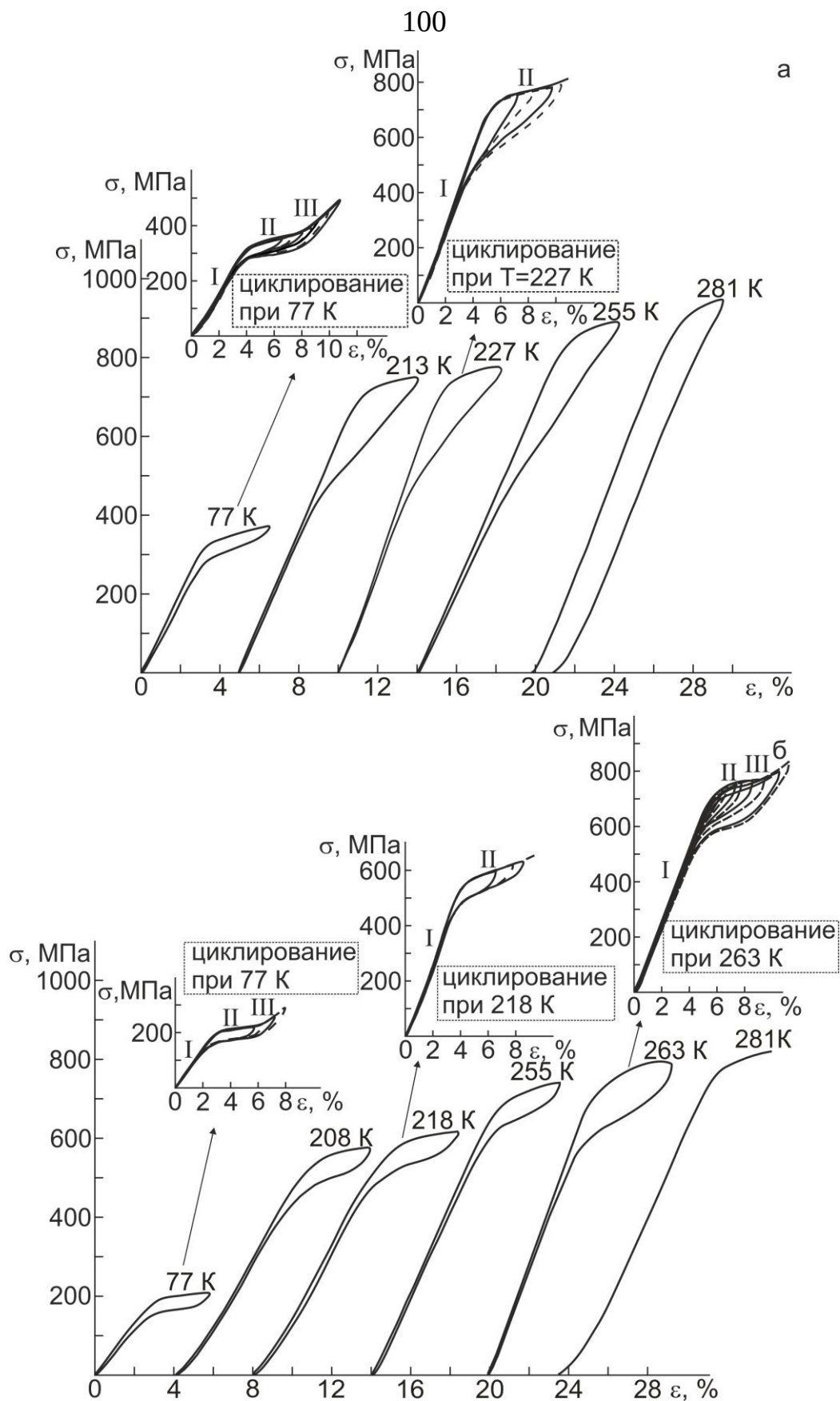


Рисунок 3.15 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ сверхэластичности для [001]-монокристаллов сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ K в течение а) 3 часов и б) 5 часов при деформации растяжением

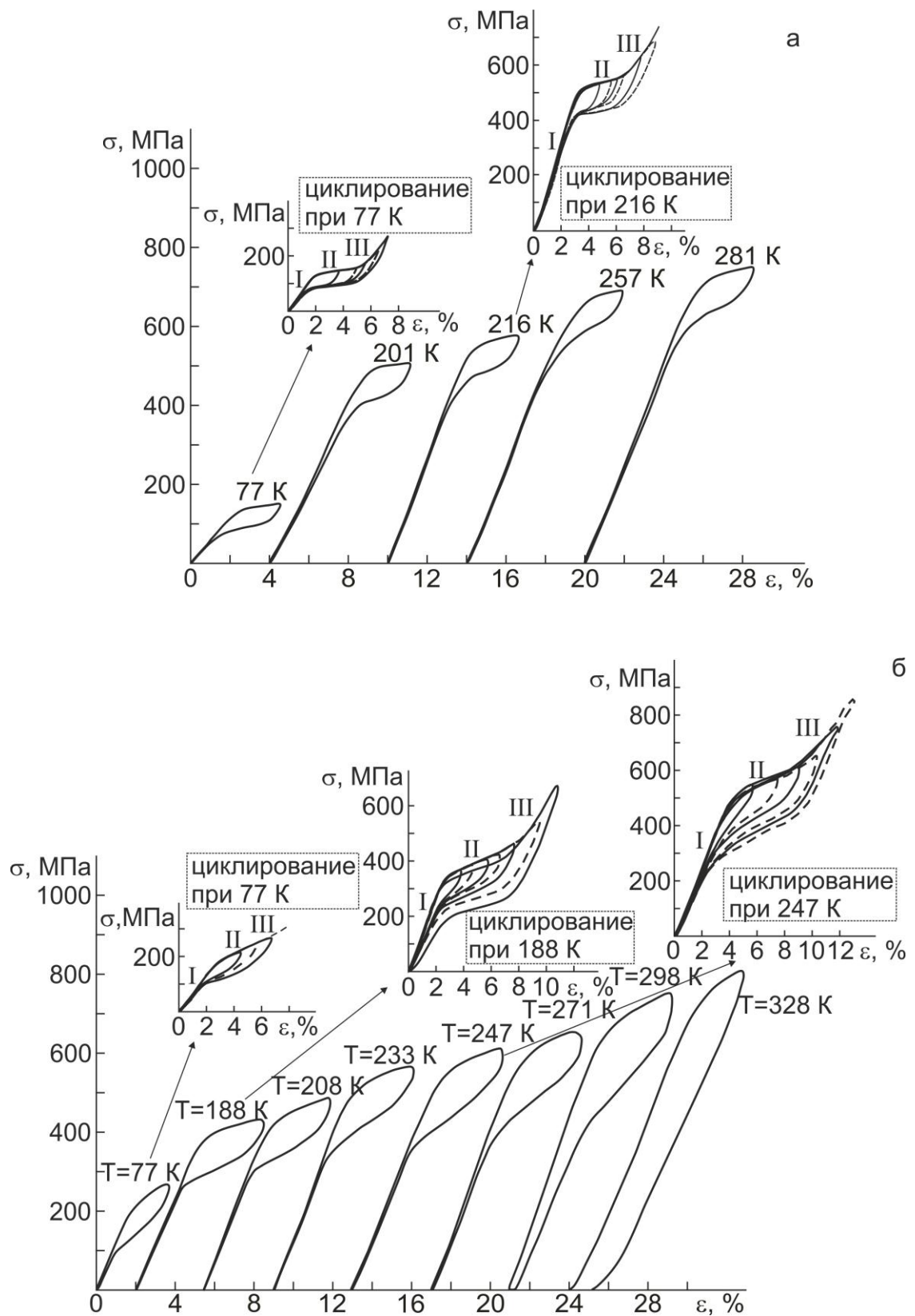


Рисунок 3.16 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ сверхэластичности для [001]-монокристаллов сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ K в течение а) 7 часов и б) 10 часов при деформации растяжением

определяли в экспериментах по циклированию. В каждом новом цикле при постоянной температуре испытания деформацию увеличивали на 1 %. Экспериментально установлено, что максимальная величина СЭ обнаружена в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа, при температуре испытания 77 К (рисунок 3.14 а). При $T = 77$ К в [001]-кристаллах FeNiCoAlNb при деформации растяжением величина СЭ оказалась равной 15.3 ± 0.2 %, и по величине это значение превышает величину деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для [001]-ориентации при деформации растяжением для γ - α' -МП [15, 22]. Аномально высокая обратимая деформация $\varepsilon_{\text{СЭ}} = 13.5$ % при комнатной температуре испытания, значительно превышающая рассчитанные значения деформации решетки для [001]-ориентации при растяжении, ранее была обнаружена на поликристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (ат.%) с острой текстурой $\langle 100 \rangle \{305\}$ [22] и в [001]-монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta (ат. %) величиной 10.5 % при $T = 77$ К [101], содержащих наноразмерные частицы γ' -фазы $(\text{FeNiCo})_3\text{AlTa}$ диаметром $d \leq 3$ нм. Во всех случаях в сплавах после старения присутствовали наноразмерные частицы γ' -фазы диаметром $d \leq 3$ нм. В [001]-монокристаллах сплавов FeNiCoAlNb и FeNiCoAlTa γ - α' -МП при 77 К начинается при $\sigma_{0.1} = 380 \pm 5$ МПа, а в поликристаллах Fe-Ni-Co-Al-Ta-B при 300 К при $\sigma_{0.1} = 900 \pm 5$ МПа [22, 101].

Из рисунка 3.14 а видно, что в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа, на $\sigma(\varepsilon)$ -кривых можно выделить три стадии. Стадия I связана с упругой деформацией высокотемпературной фазы. При $\sigma > \sigma_{0.1}$ на кривой $\sigma(\varepsilon)$ наблюдается II стадия с коэффициентом деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon = 0$, которая связана с развитием γ - α' -МП под нагрузкой в одной системе. Протяженность этой стадии при $T = 77$ К составляет 8.7 ± 0.2 %. При $\varepsilon > 8.7 \pm 0.2$ % на кривой $\sigma(\varepsilon)$ происходит переход к стадии III с высоким $\Theta = d\sigma/d\varepsilon > 0$, которая связана, как будет показано ниже, с деформацией двойникованием по (110) плоскостям в α' -мартенсите. При снятии разгрузки имеет место обратная последовательность стадий на кривой $\sigma(\varepsilon)$. Кривая $\sigma(\varepsilon)$ имеет замкнутую петлю механического гистерезиса, и кристалл при этом полностью

восстанавливает свои исходные до деформации размеры. С увеличением температуры испытания до 198 К наблюдается аналогичная картина и общая величина обратимой деформации составляет 15 ± 0.2 % (рисунок 3.14 а). Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ возрастает от 200 ± 5 МПа при $T = 77$ К до 400 ± 5 МПа при 198 К. При температуре испытания $T = 77$ К деградации функциональных свойств от числа циклов не наблюдается, что проявляется в отсутствии изменения $\sigma_{0.1}$ для начала γ - α' -МП под нагрузкой и в полной обратимости деформации при циклировании. При $T_1 = 198$ К $\sigma_{0.1}$ для начала γ - α' -МП под нагрузкой при увеличении циклов уменьшаются, то есть имеет место деградация свойств от числа циклов. И уменьшение $\sigma_{0.1}$ при $n = 5$ составляет 20 – 30 МПа (рисунок 3.14 а).

При старении в течение 1 часа при 973 К максимальная величина СЭ составляет 8.5 ± 0.2 %, и по величине оказывается равной теоретической величине деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для [001]-ориентации при γ - α' -МП [22]. При деформации $\varepsilon > 8.5 \pm 0.2$ % кристаллы разрушаются. Кривая $\sigma(\varepsilon)$ при старении при $T = 973$ К в течение 1 часа при температуре испытания $T = 77$ К имеет две стадии с коэффициентом деформационного упрочнения на второй стадии равным $\Theta = 1300$ МПа для прямого и обратного превращения. При температуре $T = 77$ К деградации функциональных свойств от числа циклов не наблюдается, что проявляется в отсутствии изменения $\sigma_{0.1}$ для начала γ - α' -МП под нагрузкой и в полной обратимости деформации при циклировании. При увеличении температуры испытания до $T = 229$ К при данной термической обработке стадийность кривых и значение величины СЭ $\varepsilon_{СЭ}$ сохраняется, как при температуре испытания 77 К, однако наблюдается деградация свойств от числа циклов и повышение коэффициента деформационного упрочнения на второй стадии, который становится равным $\Theta = 2000$ МПа при заданной деформации 7 – 8 %. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ при $T = 77$ К равна 200 ± 5 МПа и с ростом температуры испытания увеличивается до 275 ± 5 МПа.

С увеличением времени старения до 3 – 10 часов в [001]-кристаллах FeNiCoAlNb наблюдаются общие закономерности в развитии γ - α' -МП под

нагрузкой (рисунок 3.15 – 3.16). А именно, обратимая деформация уменьшается до 6 ± 0.2 % и становится меньше теоретической величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для [001]-ориентации при γ - α' -МП [15, 22]. При деформации $\varepsilon \geq 6 \pm 0.2$ % происходит разрушение кристаллов (рисунок 3.15 – 3.16). При разрушении монокристаллов в температурном интервале проявления СЭ остаточной деформации не обнаружено, и это затрудняет электронно-микроскопическое исследование структуры α' -мартенсита. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ уменьшается, соответственно, в 4 раза по сравнению со старением в течение 0.5 часа (рисунок 3.17). При больших временах старения γ - α' -МП под нагрузкой в экспериментах по циклированию в каждом последующем цикле развивается при одном уровне напряжений $\sigma_{0.1}$. И, наконец, на зависимости $\sigma(\varepsilon)$ -кривых при $\sigma > \sigma_{0.1}$, как и при старении в течение 0.5 часа наблюдается две стадии: первая стадия характеризуется Θ близким к нулю и вторая стадия при $\varepsilon > 3 \pm 0.2$ % с высоким $\Theta = 2000$ МПа (рисунок 3.15 – 3.16).

Следует отметить, что, из-за зависимости температуры M_s от времени старения в состаренных [001]-монокристаллах FeNiCoAlNb наблюдается различие в $\sigma_{0.1}$ для развития γ - α' -МП под нагрузкой при $T = 77$ К. В кристаллах FeNiCoAlNb, состаренных в течение 0.5 часа при 973 К, $\sigma_{0.1}$ имеет наибольшее значение, равное 380 ± 5 МПа, которое уменьшается до 170 ± 5 МПа для монокристаллов, состаренных в течение 10 часов.

Итак, исследования сверхэластичного поведения [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, показывают, что величина СЭ и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ зависит от времени старения или размера частиц γ' -фазы (рисунок 3.17, 3.18). Максимальная величина СЭ, равная $\varepsilon_{СЭ} = 15.3 \pm 0.2$ %, наблюдается в [001]-кристаллах при старении в течение 0.5 часа при 973 К (размер частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм). При увеличении времени старения $t > 0.5$ часа или размера частиц до 12 – 16 нм величина СЭ уменьшается. При одном времени старения величина СЭ уменьшается с ростом температуры испытания. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ так же зависит от времени старения, размера частиц γ' -фазы и температуры испытания при заданной

величины деформации в цикле равной 2 % (рисунок 3.17, б). Максимальное значение механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в [001]-кристаллах наблюдается при температуре испытания $T = 77$ К после старения в течение 0.5 и 1 часа при 973 К, которое составляет 210 ± 5 МПа и 200 ± 5 МПа, соответственно. При старении в течение 3 – 7 часов при температуре испытания $T = 77$ К величина механического гистерезиса $\Delta\sigma = (50 - 60) \pm 5$ МПа, что значительно меньше, чем при старении в течении 0.5 и 1 часа. При старении в течение 10 часов при 973 К $\Delta\sigma$ в [001]-кристаллах вновь возрастает, но остается меньше, чем при старении в течение 0.5 и 1 часа при 973 К (рисунок 3.17, б). При увеличении температуры испытания $\Delta\sigma$ возрастает. При одной температуре испытания $T = 77$ К $\Delta\sigma$ с увеличением размера частиц γ' -фазы до 8 нм уменьшается, при $d = 8 - 14$ нм остается неизменным и при $d > 14$ нм вновь возрастает (рисунок 3.18, б). Следует отметить, что при старении в течение 5 и 7 часов увеличение $\Delta\sigma$ с ростом температуры испытания оказывается незначительным, чем при старении в течение 0.5, 1 и 10 часов (рисунок 3.17, б).

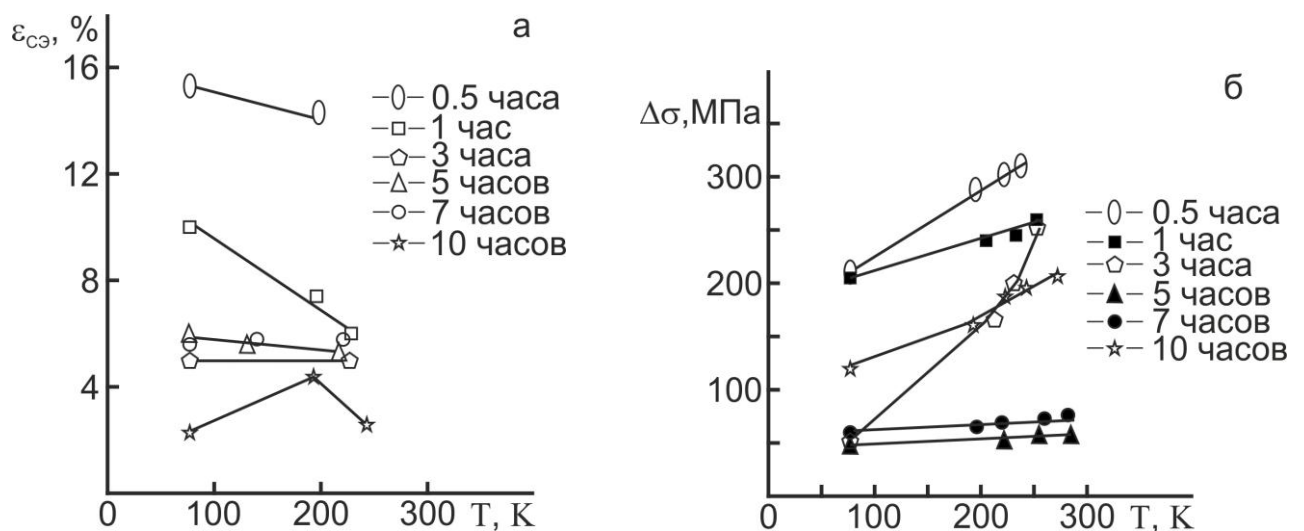


Рисунок 3.17 – Зависимость максимальной величины обратимой деформации $\varepsilon_{сз}$ (а) и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ при заданной деформации в цикле $\varepsilon = 2$ % (б) в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) от температуры испытания и времени старения при 973 К при деформации растяжением

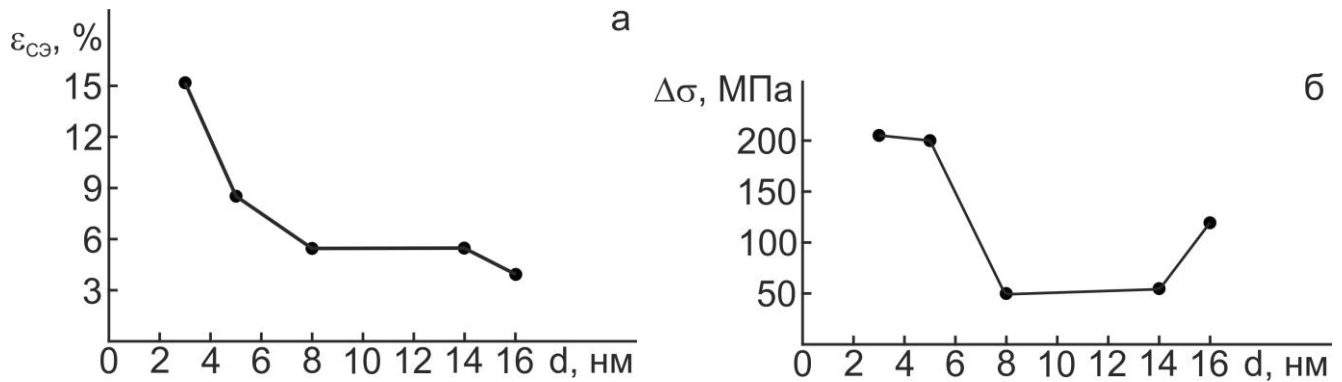


Рисунок 3.18 – Зависимость максимальной величины обратимой деформации $\varepsilon_{сэ}$ (а) и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ (б) в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) от размера частиц при деформации растяжением при $T = 77K$

В работе [22], в которой впервые на поликристаллах Fe–Ni–Co–Al–Ta–В с острой текстурой $\langle 001 \rangle \{305\}$ была обнаружена аномально большая величина СЭ, физическая причина появления таких больших обратимых деформаций не была установлена. Авторы работы [22] предполагали, что в сплавах Fe–Ni–Co–Al–Ta–В под нагрузкой развиваются два мартенситных перехода. Первый переход связан с γ – α' -МП, с которым, согласно оценке, связана обратимая деформация 8.3 – 8.7 % [22]. Второй переход происходит из α' -фазы в неизвестную фазу, который так же оказывается обратимым и общая обратимая деформация равна 13.5 %.

Известно [102–104], что обратимая деформация может быть связана не только с развитием термоупругих МП под нагрузкой, но и с обратимым движением полных и двойникующих дислокаций в сплавах, не испытывающих обратимых МП под нагрузкой. Обратимая пластичность, связанная с движением двойникующих дислокаций (упругое двойникование) наблюдается в кристаллах Cu–Ge, Fe₃–Al, Fe₃–Ga и физическая причина такой обратимости связана с низкими значениями сил трения в решетке τ_f и образованием поверхностной энергии дефекта упаковки (ДУ) ΔG_{surf} , которая обеспечивает обратимое движение двойников при снятии нагрузки [102–104]. Обратимая деформация скольжением в упорядоченных по типу Д0₃ интерметаллидах Fe₃–Al, Fe₃–Ga обуславливается

обратимым движением полных дислокаций, создающих антифазную границу ΔG_{AFB} [102–104].

В ГЦК-сплавах Cu–Al–Co, содержащих некогерентные частицы Co–Al, обратимое движение двойников достигается за счет натяжения ДУ и обратных дальнотействующих полей напряжений τ_G , возникающих при огибании двойниками некогерентных частиц Co–Al [105].

Экспериментально установлено [37–39, 106], что в сталях и сплавах на основе железа при МП из γ в α и α' фазу наблюдаются двойники двух типов. Наиболее распространенным в сплавах Fe–Ni, Fe–Ni–C является первый тип двойникования $\langle 111 \rangle \{112\}_M$, с которым связано образование габитусной плоскости $\{259\}_A$. Второй тип двойникования $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ наблюдается преимущественно в высокоуглеродистых сталях, когда при МП образуется тетрагональный α' -мартенсит с габитусом по плоскостям $\{252\}_A$. Двойникование $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ возникает предпочтительно в сплавах с низкой энергией дефекта упаковки и наблюдается одновременно с $\langle 111 \rangle \{112\}_M$ двойникованием [37]. Можно предположить, что аномально высокая обратимая деформация, найденная в поликристаллах Fe–Ni–Co–Al–Ta–В связана с развитием γ – α' -МП под нагрузкой, а затем с обратимым (упругим) двойникованием тетрагонального α' -мартенсита по системе $\langle 011 \rangle \{110\}_M$.

Для выяснения причины аномально больших обратимых деформаций в [001]-монокристаллах FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа, исследовали поверхность образцов методом оптической металлографии и структуру после деформации при $T = 77$ К методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. γ – α' -МП под нагрузкой в экспериментах по изучению СЭ оказывается обратимым и на поверхности кристаллов и в тонких фольгах остаточного мартенсита и следов образования дефектов не наблюдается. Для сохранения структуры, возникающей в кристалле после деформации до 16 % (общая деформация) при $T = 77$ К проводили следующие эксперименты по стабилизации α' -мартенсита (рисунок 3.19). Вначале кристаллы при $T = 77$ К деформировали до 16 %, а затем разгружали до

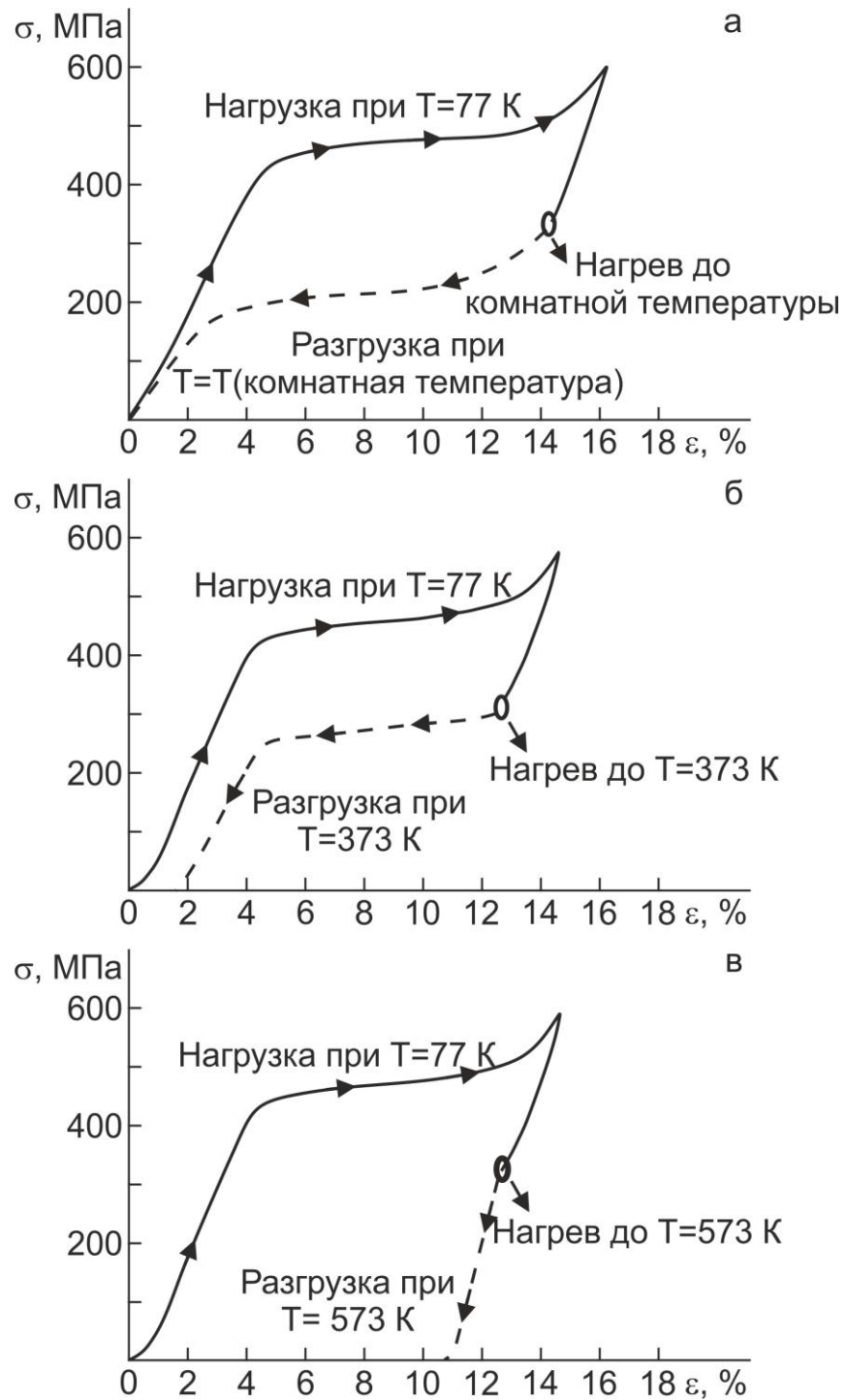


Рисунок 3.19 – Эксперименты по стабилизации микроструктуры, возникающей под нагрузкой при 77 К, в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ К в течение 0.5 часа при деформации растяжением; сплошная линия показывает общую деформацию до 15–16 % при 77 К и затем разгрузку до 300 МПа и нагрев; пунктирная линия показывает разгрузку после нагрева до а) 300 К; б) 373 К; в) 573 К

напряжений $\sigma = 300$ МПа, при которых начинается обратное превращение, с целью сохранения образца в процессе эксперимента (рисунок 3.19). Далее эти напряжения поддерживали постоянными при нагреве до 300 К, 373 К и 573 К, выдерживали 0.5 часа при соответствующей температуре и затем разгружали. Установлено, что заданная деформация 16 % при $T = 77$ К оказывается полностью обратимой при разгрузке при 300 К и не полностью обратимой при 373 К. Поэтому после нагрева и выдерживания в течение 0.5 часа, соответственно, до температуры 300 и 373 К получить структуру α' -мартенсита не удалось. Нагрев до 573 К приводит к стабилизации структуры, полученной при деформации при 77 К, и при разгрузке при этой температуре деформация становится необратимой (рисунок 3.19).

Рентгеновская дифрактометрия и оптическая металлография показывают, что после нагрева до 573 К наблюдается двухфазная структура, состоящая из α' -мартенсита и γ -аустенита. Двухследовой анализ следов на поверхности кристаллов позволяет выделить тип габитусной плоскости $\{295\}_A$ с дефектами внутри (рисунок 3.20).

Электронно-микроскопические исследования показали, что α' -мартенсит имеет два типа двойников (рисунок 3.21). Первый тип двойников – это двойники, которые развиваются в одной системе двойникования и имеют высокую плотность (рисунок 3.21 а). Такие двойники обычно наблюдаются в сплавах на основе железа при γ - α , γ - α' -МП и с ними связано образование габитусной плоскости $\{259\}_A$. Второй тип двойников имеет плоскость двойникования $\{110\}_M$ (рисунок 3.21 б) и ранее наблюдался металлографически и электронно-микроскопически в тетрагональном α' -мартенсите высокоуглеродистых сталей и с ним связывают образование габитуса по плоскостям $\{252\}_A$ [102–104]. Плотность двойников $\{110\}_M$ оказывается значительно меньше, чем $\{112\}_M$ двойников. В отличие от $\{112\}_M$ двойников $\{110\}_M$ двойники распределены по поверхности кристалла и в тонкой фольге неравномерно и взаимодействуют с $\{112\}_M$ двойниками.

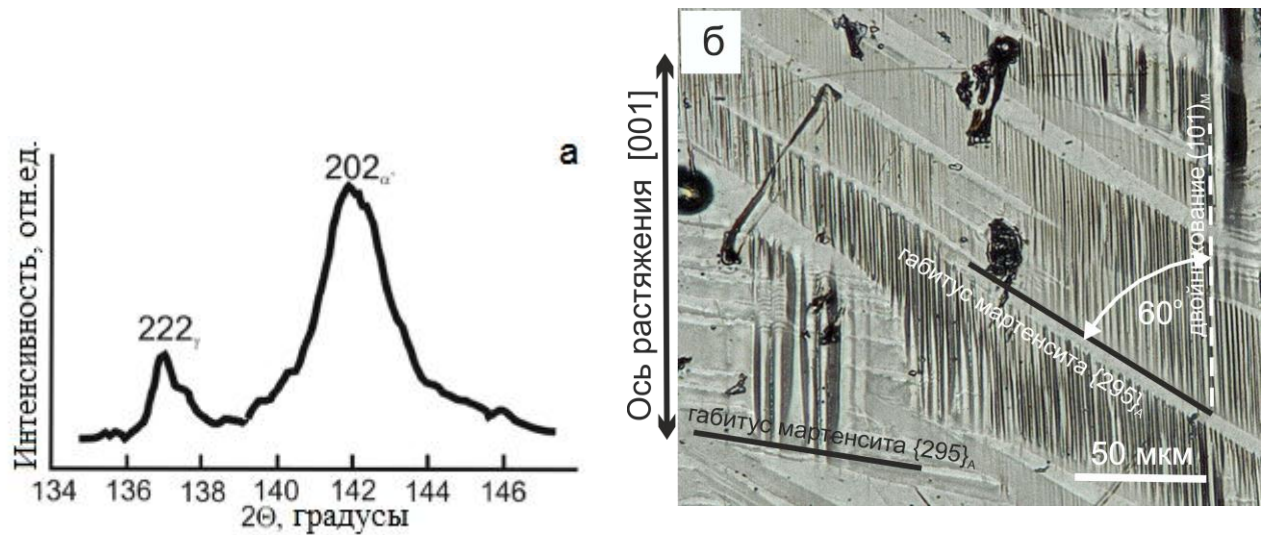


Рисунок 3.20 – Рентгеновская дифрактометрия (а) и оптический двухследовой анализ кристаллической поверхности, показывающая тип мартенсита с габитусом $\{295\}$ и (101) плоскость двойникования (б) в $[001]$ -монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 0.5 часа, полученных при стабилизации структуры деформированных при 77 К образцов путем нагрева до 573 К

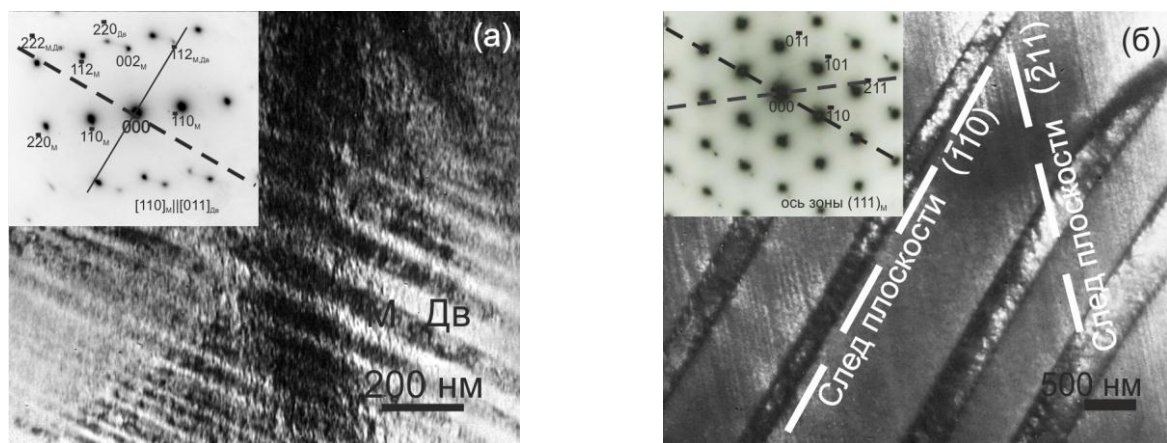


Рисунок 3.21 – Электронно-микроскопическое наблюдение $\langle 111 \rangle \{112\}_M$ (а) и $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ (б) двойников в $[001]$ -монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ К в течение 0.5 часа при растяжении, полученных при стабилизации структуры деформированных при 77 К образцов путем нагрева до 573 К под нагрузкой и разгрузкой при 573 К.

Снимок был сделан при комнатной температуре

Используя результаты оптических и электронно-микроскопических исследований предлагается следующий механизм появления аномально больших обратимых деформаций в кристаллах FeNiCoAlNb. Во-первых, вначале под нагрузкой происходит γ - α' -МП и кристаллы α' -мартенсита содержат двойники $\langle 111 \rangle \{112\}_M$. Эти двойники при деформации растяжением вдоль $[001]$ -направления не могут двигаться из-за равных нулю значений фактора Шмида и наблюдаются при электронно-микроскопических исследованиях стабилизированного мартенсита. С этим γ - α' -МП связана обратимая деформация $\varepsilon_0 = 8.7 \%$ [22]. Интересно, что величина $\alpha = d\sigma_{0.1}(T)/dT$ в кристаллах FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа, оказывается близкой к найденным значениям для этих кристаллов при больших временах старения (рисунок 3.3, таблица 3.2). Если бы величина α в кристаллах FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 0.5 часа, определялась полной обратимой деформацией $\varepsilon_{tr} = 15.3 \pm 0.2 \%$, то согласно соотношению Клапейрона-Клаузиуса (1.20), α должно быть в 1.5 – 2 раза меньше, чем наблюдается экспериментально. Это можно рассматривать как доказательство факта развития вначале γ - α' -МП, а затем в α' -тетрагональном мартенсите происходит двойникование $\langle 011 \rangle \{110\}_M$.

Во-вторых, с двойникованием $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ связан дополнительный сдвиг S , который описывается соотношением (1.22) [37–39]. Из соотношения (1.22) следует, что двойниковый сдвиг S зависит от тетрагональности решетки мартенсита Γ и для $\Gamma = 1.07$ и 1.11 , которые обычно наблюдаются для сплавов Fe–Ni–Co–Al–Ta–B, Fe–Ni–Co–Al–Nb–B, Fe–Ni–Co–Al–Ti [5–13], соответственно, равен 13.5 и 20.9 %. Учитывая ориентационные соотношения между аустенитом и мартенситом $[001]_A || [001]_M$ и фактор Шмида для двойников $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ без учета тетрагональности решетки равный 0.5, при полном передвойниковании кристаллов α' -мартенсита по системе $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ деформация будет составлять 6.7 % и 10.45 %, соответственно, для с/а 1.07 и 1.11. В результате суммарная деформация при γ - α' -МП и последующем $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ двойниковании составит 15.4 % и 19.2 % для с/а 1.07 и 1.11, соответственно. Видно, что эта оценка оказывается близкой к экспериментально найденным значениям обратимой

деформации. В-третьих, $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ двойники взаимодействуют с дисперсными частицами γ' -фазы, $\langle 111 \rangle \{112\}_M$ двойниками и с $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ других систем. Эти взаимодействия не приводят к их закреплению, и они сохраняют способность к обратимому движению при снятии нагрузки, несмотря на высокие значения механического гистерезиса $\Delta\sigma$. Дисперсные частицы γ' -фазы размером 3 нм имеют когерентное сопряжение с аустенитом и сохраняют когерентность при мартенситном превращении, накапливая в кристаллах мартенсита значительную упругую энергию ΔG_{el} , способствующую обратимому мартенситному переходу при снятии нагрузки. Дисперсные частицы γ' -фазы оказываются включенными в $\langle 111 \rangle \{112\}_M$ двойники, так как их размер d оказывается меньше толщины $\langle 111 \rangle \{112\}_M$ двойников. Двойникование $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ взаимодействует с частицами γ' -фазы в мартенсите по механизму Орована огибания частиц двойникообразующими дислокациями [105]. Действие такого механизма взаимодействия $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ двойников способствуют малые значения вектора Бюргерса соотношение (1.21), низкие значения энергии дефекта упаковки $\gamma_{SF} = 0.01 - 0.02$ Дж/м² [37–39, 106]. При огибании дисперсных частиц γ' -фазы $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ двойниками возникают обратные дальнедействующие поля напряжений, способствующие их обратимому движению одновременно с γ - α' -МП при снятии нагрузки. Предложенный механизм появления аномально больших обратимых деформаций при γ - α' -МП, превышающих деформацию решетки за счет развития обратимого $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ двойникования в кристаллах мартенсита можно наблюдать и в других системах при условии достижения высокой прочности высокотемпературной фазы, подавляющей деформацию скольжением при развитии МП. Так, в кристаллах CoNiGa при B2–L1₀ МП обратимые деформации при МП могут превышать деформацию решетки за счет развития обратимого механического двойникования в L1₀-тетрагональном мартенсите по $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ системам, что было ранее показано в [24, 52].

Таким образом, экспериментальные исследования на [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, 0.5 часа, показывают, что превышение обратимой деформации теоретических значений деформации

решетки на 6.8 % в сплавах на основе железа Fe–Ni–Co–Al–X с термоупругими γ – α' -МП связано с развитием обратимого механического двойникования α' -мартенсита по $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ системам. В [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 1 – 10 часов, заставить стабилизировать структуру мартенсита, полученную при деформации при 77 К, как в этих кристаллах после старения в течение 0.5 часа при 973 К не удалось. Это затрудняет выяснить физическую причину уменьшения величины СЭ в [001]-кристаллах сплава FeNiCoAlNb с ростом размера частиц γ' -фазы.

Важную роль в определении величины $\Delta\sigma$ играет уровень напряжений высокотемпературной фазы. Исследования температурной зависимости $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной фазы и $\sigma_{0.1}$ для развития γ – α' -МП под нагрузкой в кристаллах FeNiCoAlNb, при старении при состаренных при 973 К, 0.5 – 10 часов, (рисунок 3.3) показывают, что чем меньше размер частиц γ' -фазы, тем меньше уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы и тем больше величина $\Delta\sigma$ в экспериментах по изучению СЭ (рисунок 3.17 б). Кроме того, чем выше уровень напряжений высокотемпературной фазы, тем больше температурный интервал проявления СЭ. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в кристаллах с размером частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм может так же определяться взаимодействием двойников α' -мартенсита друг с другом.

Глава 4 Влияние бора и частиц β -фазы на механические и функциональные свойства в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb(B)

Анализ литературных данных, представленных в [22, 48, 49], показывает, что в поликристаллах сплавов на основе железа Fe–Ni–Co–Al–X (X = Ta, Ti, Nb) одновременно могут выделяться две упорядоченные фазы: γ' -фаза с $L1_2$ структурой в теле зерна и β -фаза с B2-структурой по границам зерен. Выделение упорядоченной γ' -фазы размером 3 – 16 нм, как показано в [22, 109, 110] и в главе 3 настоящей работы, в неупорядоченной исходной фазе с ГЦК решеткой приводит, во-первых, к упрочнению высокотемпературной фазы на пределе текучести и к достижению в ней высокопрочного состояния, когда предел текучести $\sigma_{0.1}$ оказывается больше, чем $G/100$ (G – модуль сдвига аустенита). Во-вторых, γ' -фаза увеличивает тетрагональность α' -мартенсита, приводит к изменению механизма деформации α' -мартенсита с инвариантной решеткой от скольжения в однофазном состоянии к двойникованию при старении и к смене нетермоупругого γ – α' -МП к термоупругому с ЭПФ и СЭ [12–20, 22, 46–50]. Таким образом, выделение упорядоченной γ' -фазы создает условия для развития термоупругого γ – α' -МП в неупорядоченной исходной фазе.

Выделение упорядоченной β -фазы в поликристаллах сплавов на основе железа Fe–Ni–Co–Al–X (X = Ta, Nb, Ti) происходит по границам зерен при одновременном выделении γ' -фазы в теле зерна, что приводит к резкому уменьшению пластичности и к хрупкому разрушению образцов и не позволяет исследовать ЭПФ и СЭ в поликристаллах этих сплавов [22, 48, 49]. Для подавления процессов выделения β -фазы по границам зерен в поликристаллах сплавов на основе железа Fe–Ni–Co–Al–X (X = Ta, Nb, Ti) используют легирование бором малой концентрации $C_B = 0.05$ ат. %, которое обеспечивает получение СЭ в этих поликристаллах при комнатной температуре от 5 до 13 % [22, 48, 49].

В монокристаллах в отличие от поликристаллов границы зерен отсутствуют, и поэтому представляет интерес выяснение возможности выделения упорядоченной β -фазы одновременно с частицами γ' -фазы в монокристаллах

сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) (FeNiCoAlNb) и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат.%) (FeNiCoAlNbB) и установить влияние частиц β -фазы и бора на ЭПФ и СЭ при термоупругом γ – α' -МП.

4.1 Влияние бора на механические и функциональные свойства в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNbB

В данном разделе работы представлены результаты исследования влияния бора на процессы старения, температурную зависимость $\sigma_{0.1}(T)$, величину ЭПФ, СЭ, температурного и механического гистерезисов в [001]-монокристаллах сплавов на основе железа FeNiCoAlNbB, состаренных при $T = 973$ К в течение 0.5, 5 и 10 часов, при деформации растяжением и проведено их сравнение с кристаллами сплава FeNiCoAlNb [111–115].

Электронно-микроскопические исследования структуры монокристаллов FeNiCoAlNbB и FeNiCoAlNb после старения при 973 К в течение 0.5 и 5 часов показали, что при данных временах старения происходит выделение частиц γ' -фазы, частицы β -фазы не обнаружены (таблица 4.1). Частицы γ' -фазы в кристаллах с бором и без бора имеют когерентное сопряжение с матрицей, что подтверждается областями диффузного рассеяния вокруг фундаментальных рефлексов на микродифракционных картинах и деформационным контрастом на светлопольном изображении [12, 72]. Частицы γ' -фазы однородно распределены по площади фольги и имеют равноосную форму. В кристаллах с бором при одинаковом времени старения частицы γ' -фазы имеют размер меньше, чем в кристаллах без бора (рисунок 4.1, таблица 4.1). При увеличении времени старения до 10 часов в монокристаллах FeNiCoAlNb без бора одновременно с частицами γ' -фазы происходит выделение частиц β -фазы с упорядоченной по типу В2 структурой, которая при $t < 10$ часов не наблюдается (рисунок 4.2). Частицы β -фазы имеют неравноосную форму толщиной $d = 60 - 80$ нм и длиной $l = 340 - 500$ нм и их объемная доля составляет $f = 3 - 5$ %. Частицы β -фазы неоднородно распределены по площади фольги и образуются преимущественно в местах нерастворенных дендритов, которые богаты никелем и алюминием. В отличие от частиц γ' -фазы частицы β -фазы имеют некогерентное сопряжение с матрицей, что

Таблица 4.1 – Температуры мартенситного превращения и параметры микроструктуры в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат. %) после старения при 973 К

Сплав	Термообработка	M_s , К	Размер частиц, нм
FeNiCoAlNb	0.5 часа	< 77	3
	5 часов	< 77	6–8
	10 часов	< 77	12–16
FeNiCoAlNb(B)	0.5 часа	< 77	< 3
	5 часов	< 77	3–5
	10 часов	< 77	6–8

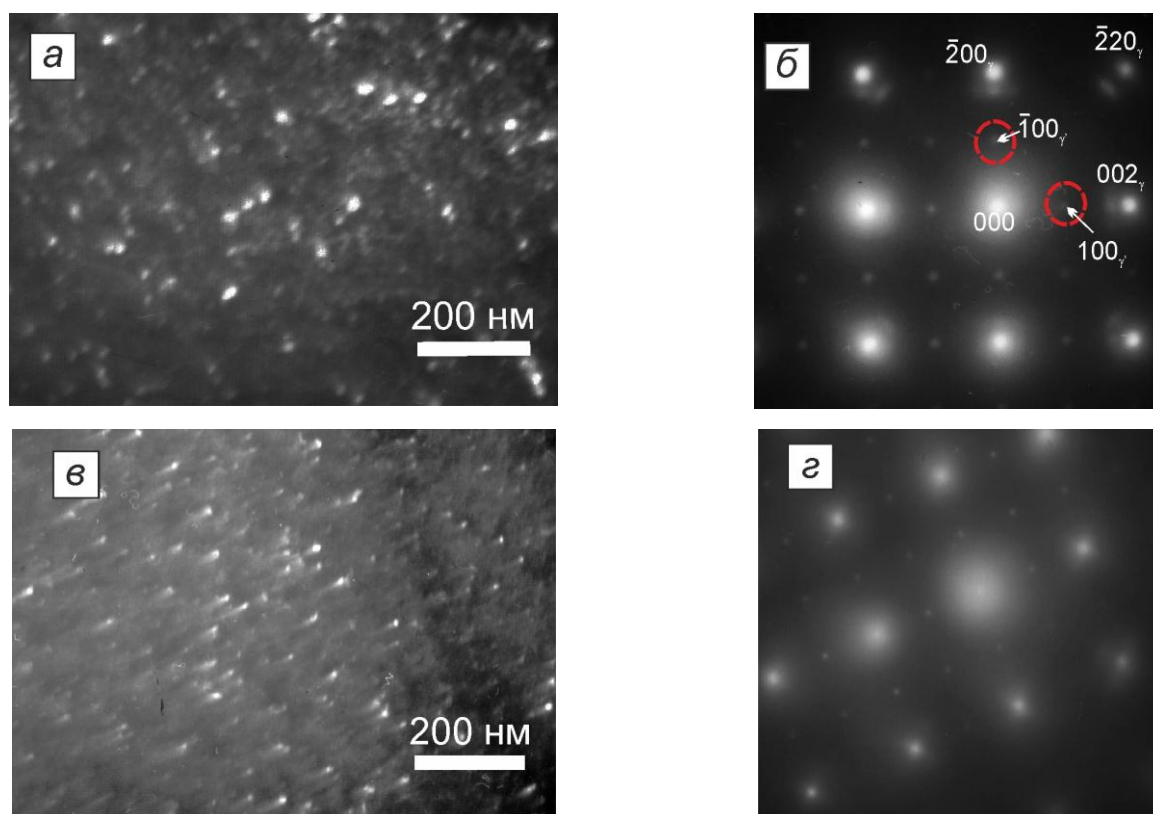


Рисунок 4.1 – Электронно-микроскопическое наблюдение частиц γ' -фазы в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат. %) после старения при 973 К в течение 10 часов: а – темнопольное изображение частиц γ' -фазы, б – микродифракционная картина к (а) для сплава FeNiCoAlNb, (в) – темнопольное изображение частиц γ' -фазы, г – микродифракционная картина к (в) для сплава FeNiCoAlNbB

подтверждается отсутствием деформационного контраста на светлопольном изображении (рисунок 4.2) [72]. Следовательно, после старения при 973 в течение 10 часов кристаллы без бора являются структурно неоднородными и состоят из областей γ' -фазы с высоким сопротивлением пластической деформации и областей β -фазы с более низкими прочностными свойствами. В монокристаллах с бором при старении при $T = 973$ К в течение 10 часов частицы β -фазы методом электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновского фазового анализа не обнаружены и, следовательно, в отличие от кристаллов без бора кристаллы с бором являются структурно однородными. Объемная доля частиц γ' -фазы в кристаллах с бором и без бора близкая и составляет 20 %. В кристаллах с бором при концентрации бора равной 0.05 ат.% при старении при $T = 973$ К в течение 0.5, 5 и 10 часов бориды не обнаружены. Следовательно, бор в кристаллах находится в твердом растворе. Итак, анализ электронно-микроскопических исследований структуры монокристаллов FeNiCoAlNb с бором и без бора показывает, что бор, во-первых, замедляет процессы старения (таблица 4.1) и, во-вторых, подавляет образование β -фазы, как и в поликристаллах близкого состава [22].

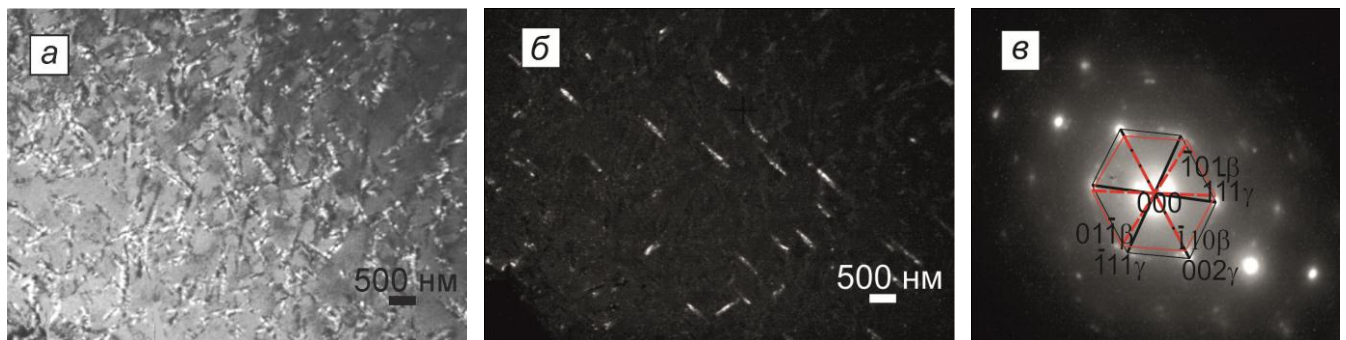


Рисунок 4.2 – Электронно-микроскопическое наблюдение частиц β -фазы в $[001]$ -монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 10 часов: а – светлопольное изображение частиц β -фазы; б – темнопольное изображение частиц β -фазы в рефлексе частиц; в – микродифракционная картина к а и б

При исследовании температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ кристаллов FeNiCoAlNbB, состаренных при $T = 973$ К в течение 0.5, 5 и 10 часов, изменений на зависимости $\rho(T)$, связанных с МП не обнаружено при охлаждении до 77 К и при нагреве до 400 К в свободном состоянии. Следовательно, после старения при $T = 973$ К в течение 0.5, 5 и 10 часов температуры γ - α' -МП в кристаллах с бором так же как и без бора находятся ниже температуры жидкого азота.

На рисунке 4.3 представлены экспериментальные данные по исследованию влияния легирования бором на температурную зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ в [001]-монокристаллах FeNiCoAlNb в однофазном состоянии после закалки и старения при 973 К в течение 0.5, 5 и 10 часов в температурном интервале от 77 К до 523 К при деформации растяжением.

Из рисунка 4.3 видно, что в однофазном состоянии после закалки при 1553 К в течение 1 часа в монокристаллах с бором, так же как и без бора, кривая $\sigma_{0.1}(T)$ имеет характерную для моно- и поликристаллов ГЦК-сплавов нормальную температурную зависимость – с увеличением температуры испытания $\sigma_{0.1}$ уменьшаются (рисунок 4.2, кривая 1) [74, 76]. Это является качественным подтверждением того, что γ - α' -МП под нагрузкой в однофазных кристаллах с бором в температурном интервале от 77 до 550 К не развивается при напряжениях вблизи предела текучести, что также согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании температурной зависимости $\rho(T)$. При легировании бором до 0.05 ат. % $\sigma_{0.1}$ в монокристаллах сплава FeNiCoAlNbB оказываются равными $\sigma_{0.1}$ в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb (рисунок 4.3, кривая 1). Следовательно, малые концентрации бора 0.05 ат. % не приводят к твердорастворному упрочнению, которое обычно имеет место при твердорастворном упрочнении в ГЦК моно- и поликристаллах при концентрациях атомов внедрения более 0.4 ат. % [76].

При старении при 973 К в течение 0.5, 5 и 10 часов температурная зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ в кристаллах с бором так же как и без бора имеет вид характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой [3, 5].

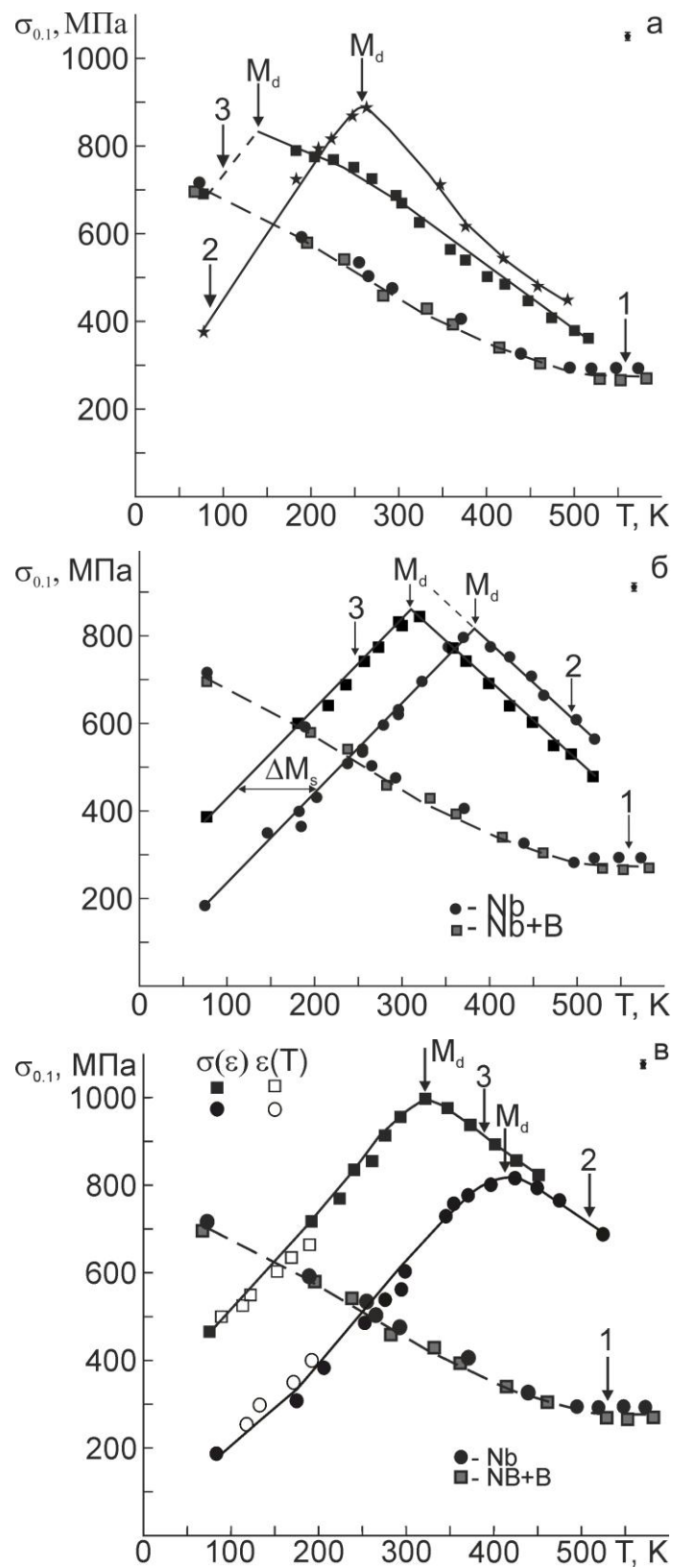


Рисунок 4.3 – Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ для [001]-монокристаллов сплавов Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %) (кр. 1, 2) и Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb-0.05B (ат. %) (кр. 1, 3), состаренных при 973 К в течение а) 0.5 часа; б) 5 часов; в) 10 часов при деформации растяжением

Следовательно, в кристаллах с бором под нагрузкой развивается γ - α' -МП. Из рисунка 4.3 видно, что при легировании бором кривая $\sigma_{0.1}(T)$ [001]-кристаллов параллельно смещена в область более низких температур испытания по сравнению с кристаллами без бора. Экстраполированные на $\sigma_{0.1} = 0$ кривые $\sigma_{0.1}(T)$ для кристаллов FeNiCoAlNb с бором и без бора показывают, что температуры M_s лежат ниже температуры жидкого азота и в кристаллах с бором M_s оказывается ниже на 100 – 150 К, чем температура M_s в кристаллах без бора. Следовательно, легирование бором приводит к стабилизации аустенита. Величина $\alpha = d\sigma_{0.1}(T)/dT$ в кристаллах FeNiCoAlNb с бором и без бора при одном времени старения оказывается одинаковой (таблица 4.2). При старении в течение 0.5 часов при 973 К $\sigma_{0.1}$ на пределе текучести при $T = M_d$ в кристаллах без бора выше, чем в кристаллах с бором, а при старении в течение 5 и 10 часов, наоборот, в кристаллах с бором выше, чем без бора. На второй стадии $\sigma_{0.1}$ на пределе текучести при $T > M_d$ в кристаллах без бора, состаренных в течение 0.5 и 5 часов оказываются выше, чем в кристаллах с бором (рисунок 4.3 а и б), а при старении в течение 10 часов при 973 К $\sigma_{0.1}$ на пределе текучести в кристаллах с бором незначительно превышают $\sigma_{0.1}$ при одной температуре в кристаллах без бора (рисунок 4.3 б). При увеличении времени старения при одной температуре старения в кристаллах с бором, так же как и без бора, наблюдается параллельный сдвиг кривых $\sigma_{0.1}(T)$ в область высоких температур, что свидетельствует о повышении температуры M_s с увеличением времени старения. Твердорастворное упрочнение бором при малых концентрациях до 0.05 ат. %, как показывают исследования температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в монокристаллах FeNiCoAlNb в однофазном состоянии отсутствует (рисунок 4.3, кривая 1). Электронно-микроскопические исследования структуры кристаллов FeNiCoAlNb с бором и без бора после старения при 973К в течение 5 и 10 часов показывают, что в кристаллах с бором размер частиц γ' -фазы оказывается меньше, чем в кристаллах без бора (таблица 4.1). Следовательно, в кристаллах без бора уровень напряжений высокотемпературной фазы на пределе текучести должен быть больше, чем в кристаллах с бором, согласно соотношению

Таблица 4.2 – Механические свойства [001]-монокристаллов сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb(0.05B) (ат. %) при деформации растяжением при различной термической обработке.

Сплав	Старение 973 К	M_d , К (± 2)	$\sigma_{0.1}(M_d)$, МПа (± 5)	ΔT_{SIM} , К	$\alpha_{экспер} = \frac{d\sigma}{dT}$, МПа/К	$\Delta\sigma_{0.1} = \sigma_{0.1} - \sigma_{0.1}(WQ)$, МПа при $T = 460$ К	$\sigma_{0.1}(r)$, МПа (по соотношению 2.1)
FeNiCoAlNb	0.5 часа	260	889	153	2.8	185	43
	5 часов	380	810	216	2.05	375	61
	10 часов	423	820	223	1.8	475	96
FeNiCoAlNbB	0.5 часа	140	833	-	2.8	143	< 43
	5 часов	310	865	161	2.05	290	43
	10 часов	320	998	166	1.8	510	63

Герольда-Хаберкорна (2.1) [53–55]. Это имеет место при старении в течение 0.5 часов при 973 К, где при $T = M_d$ $\sigma_{0.1}$ в кристаллах без бора выше, чем с бором. При старении в течение 5 и 10 часов при $T = M_d$ $\sigma_{0.1}$, напротив, в кристаллах с бором оказываются выше, чем в кристаллах без бора (рисунок 4.3 б и в, кривые 2 и 3). Такое различие в уровне напряжений на пределе текучести при $T = M_d$ в кристаллах FeNiCoAlNb с бором и без бора может быть связано, во-первых, с различием в температуре M_s . В кристаллах с бором размер частиц γ' -фазы меньше, чем в кристаллах без бора (таблица 4.1). В результате, изменение химического состава при старении в кристаллах с бором по сравнению с исходным состоянием происходит меньше, чем в кристаллах без бора и, соответственно, температура M_s ниже [92–94]. Во-вторых, различие в $\sigma_{0.1}(M_d)$ на пределе текучести в кристаллах FeNiCoAlNb с бором и без бора может определяться сильной температурной зависимостью $\sigma_{0.1}(T)$. Наложение понижения температуры M_s на сильную температурную зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ в кристаллах с бором приводит к кажущемуся росту напряжений при $T = M_d$ в этих кристаллах по сравнению с кристаллами без бора. Действительно, в кристаллах с бором (NbB) $\Delta\sigma_{0.1} = \sigma_{0.1}(\text{NbB}) - \sigma_{0.1}(\text{WQ}) = 580$ МПа, а в кристаллах без бора (Nb) $\Delta\sigma_{0.1} = \sigma_{0.1}(\text{Nb}) - \sigma_{0.1}(\text{WQ}) = 500$ МПа (здесь $\sigma_{0.1}(\text{WQ})$ – напряжения высокотемпературной фазы на пределе текучести кристаллов Nb и NbB после закалки, а $\sigma_{0.1}(\text{Nb})$ и $\sigma_{0.1}(\text{NbB})$, соответственно, напряжения в кристаллах Nb и NbB при $T = M_d$ после старения при 973 К, 10 часов) (рисунок 4.3 в). Сочетание более низкой температуры M_s и сильной температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в кристаллах с бором приводит к кажущемуся росту напряжений на пределе текучести при $T = M_d$ по сравнению с кристаллами без бора. Следовательно, в чистом виде упрочнение высокотемпературной фазы в кристаллах FeNiCoAlNb с бором и без бора при старении в течение 5 и 10 часов при 973 К можно определить при температуре испытания, которая находится выше температуры M_d , например, 423 К. При старении при $T = 973$ К в течение 5 часов в кристаллах без бора при $T > M_d$, напряжения $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной фазы на пределе текучести выше на 100 МПа, а при старении в течение 10 часов ниже на 20 ± 5 МПа (рисунок 4.3 в).

Электронно-микроскопические исследования показали, что при старении в течение 10 часов при $T = 973$ К в монокристаллах FeNiCoAlNb без бора одновременно с частицами γ' -фазы происходит выделение частиц β -фазы с упорядоченной по типу B2 структурой (рисунок 4.2). При меньших временах старения β -фаза в монокристаллах FeNiCoAlNb без бора не наблюдается. Таким образом, незначительное превышение напряжений $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной фазы на пределе текучести в кристаллах FeNiCoAlNb с бором при старении 973 К в течение 10 часов по сравнению с кристаллами без бора связано с наличием частиц β -фазы. Области, содержащие β -фазу, обладают более низкими прочностными свойствами на пределе текучести из-за их больших размеров по сравнению с γ' -фазой и в результате этого в структурно неоднородных кристаллах FeNiCoAlNb без бора начало пластического течения в высокотемпературной фазе определяется областями вблизи частиц β -фазы, что приводит к более низким $\sigma_{0.1}$ при $T > M_d$ по сравнению со структурно однородными кристаллами с бором, где частицы β -фазы при тех же временах старения отсутствуют, и свойства высокотемпературной фазы оказываются незначительно выше даже при меньшем размере и объемной доле частиц γ' -фазы. Следовательно, частицы β -фазы приводят к эффекту разупрочнения высокотемпературной фазы. При старении в течение 5 часов при 973 К, когда в кристаллах FeNiCoAlNb без бора β -фаза отсутствует и размер частиц γ' -фазы больше, чем в кристаллах с бором, уровень напряжений исходной высокотемпературной фазы на пределе текучести при $T > M_d$ в полном соответствии с соотношением Герольда-Хаберкорна (2.1) выше, чем в кристаллах с бором.

В таблице 4.2 представлена оценка вклада в упрочнение исходной высокотемпературной фазы при скольжении при выделении частиц γ' -фазы в кристаллах с бором и без бора от упругих полей напряжений, обусловленных несоответствием решеток частицы и матрицы E , $\sigma_{0.1}$ по соотношению (2.1) [53–55]. Из таблицы 4.2 видно, что $\sigma_{0.1}$ с увеличением времени старения 0.5 – 10 часов при 973 К в монокристаллах сплава с бором, так же как и в кристаллах без бора, возрастает. Сопоставление $\sigma_{0.1}$ показывает, что при одном времени старения эти

вклады в кристаллах с бором оказываются меньше, чем в кристаллах без бора. И при старении в течение 10 часов в кристаллах с бором $\sigma_{0.1}$ оказывается равным $\sigma_{0.1}$ в кристаллах без бора при старении при 973 К в течение 5 часов (таблица 4.2). Такое различие в упрочнении кристаллов с бором и без бора связано с различием в размере частиц γ' -фазы, и качественно еще раз подтверждает, что легирование бором замедляет процессы старения в сплавах на основе железа.

На рисунке 4.4 представлены результаты исследований ЭПФ в экспериментах по охлаждению/нагреву под нагрузкой при внешних растягивающих напряжениях в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNbV (NbV), состаренных при $T = 973$ К в течение 5 и 10 часов, и для сравнения экспериментальные данные по ЭПФ в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb (Nb) при соответствующем времени старения. При старении в течение 0.5 часа при 973 К в кристаллах NbV ЭПФ под нагрузкой не обнаружен из-за более низкой температуры M_s , чем в кристаллах Nb (рисунок 4.3 а). В кристаллах NbV, так же как и в кристаллах Nb, при старении в течение 5 и 10 часов при 973 К реализуется одностадийное γ - α' -МП под нагрузкой. Из рисунка 4.4 а видно, что при времени старения при 973 К в течение 5 часов в кристаллах NbV γ - α' -МП оказывается необратимым, так как температура A_f^σ не достигается и γ - α' -МП в кристаллах NbV при данном времени старения характеризуется широким температурным гистерезисом $\Delta T > 200 \pm 2$ К, который в кристаллах Nb без бора наблюдали при старении в течение 0.5 часа при 973 К (рисунок 3.5 а). При снятии нагрузки при $T = 300$ К на поверхности образца наблюдается остаточный мартенсит, который при нагреве до 373 К и выдержке при этой температуре в течение 0.5 часа не исчезает. Следовательно, в кристаллах NbV при старение при 973 К в течение 5 часов наблюдается стабилизация мартенсита напряжений, как и в монокристаллах Nb, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа. При увеличении времени старения до 10 часов в кристаллах NbV эффект стабилизации α' -мартенсита в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой отсутствует. Максимальная величина деформации превращения $\varepsilon_{tr} = 1.5 \pm 0.2$ % в кристаллах NbV при старении в течение 5 часов при 973 К наблюдается при внешней нагрузке

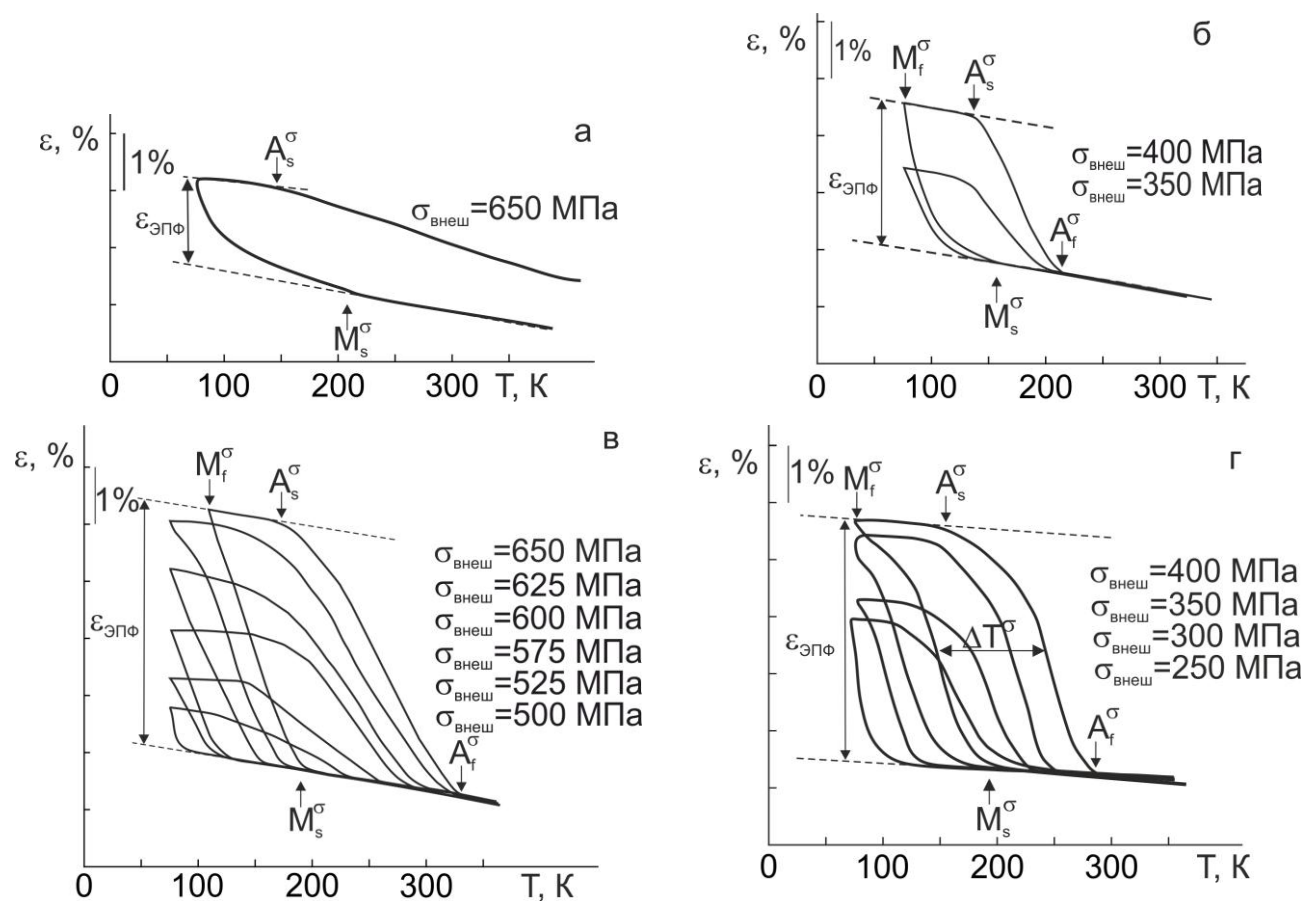


Рисунок 4.4 – Кривые «деформация-температура» от уровня внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат. %), состаренных при 973 К (а) 5 часов и (в) 10 часов; сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К (б) 5 часов и (г) 10 часов

$\sigma_{\text{внеш}} = 650$ МПа. При увеличении нагрузки $\sigma_{\text{внеш}} > 800$ МПа кристаллы разрушаются. Как видно из рисунка 4.4 а и б при старении в течение 5 часов при 973 К в кристаллах Nb в отличие от кристаллов NbV γ - α' -МП под нагрузкой является обратимым, и характеризуется узким температурным гистерезисом $\Delta T^\sigma = 75 \pm 2$ К, и максимальной величиной обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 2.6 \pm 0.2$ %, превышающей деформацию в кристаллах NbV, которая наблюдается при меньшей внешней нагрузке $\sigma_{\text{внеш}} = 400$ МПа, чем в кристаллах NbV (рисунок 4.4 а и б).

При старении в течение 10 часов при 973 К кристаллах NbV γ - α' -МП оказывается обратимым как и в кристаллах Nb (рисунок 4.4 в и г). При старении в течение 10 часов минимальные напряжения для появления ЭПФ под нагрузкой в кристаллах NbV оказываются в 2 раза больше, чем в кристаллах Nb (рисунок 4.4 в и г). Максимальная величина деформации превращения под нагрузкой $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4.2 \pm 0.2$ % в кристаллах NbV достигается при $\sigma_{\text{внеш}} = 650$ МПа, а в кристаллах Nb при $\sigma_{\text{внеш}} = 400$ МПа. Величина температурного гистерезиса ΔT^σ в кристаллах NbV при $\sigma_{\text{внеш}} = 500$ МПа равна 125 ± 2 К и с ростом $\sigma_{\text{внеш}}$ возрастает, тогда как в кристаллах Nb $\Delta T^\sigma = 100 \pm 2$ К при $\sigma_{\text{внеш}} = 250$ МПа и с увеличением $\sigma_{\text{внеш}}$ остается неизменным (рисунок 4.5, кривые 3 и 4).

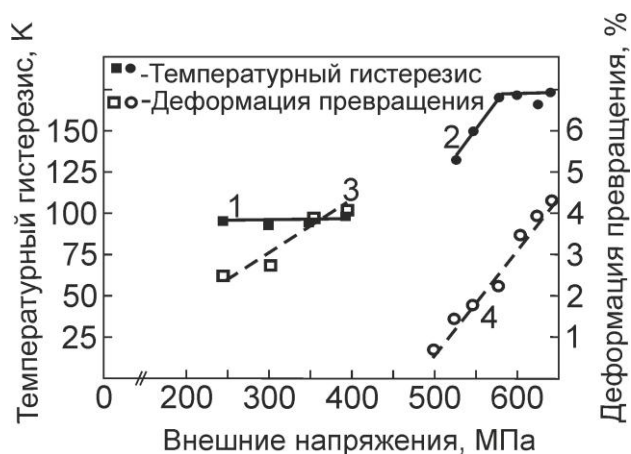


Рисунок 4.5 – Зависимость величины температурного гистерезиса и величины деформации превращения от уровня внешних приложенных напряжений в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) (кр. 1, 3) и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05V (ат. %) (кр. 2, 4), состаренных при 973 К, 10 часов

Таким образом, из сопоставления экспериментальных данных по изучению ЭПФ под нагрузкой в кристаллах NbV и Nb следует, что бор увеличивает сопротивление для движения межфазных и двойниковых границ α' -мартенсита при развитии γ - α' -МП под нагрузкой. Это коррелирует с влиянием бора на понижение температуры M_s , и для проявления ЭПФ под нагрузкой в кристаллах NbV с бором необходим больший уровень внешних напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ по сравнению с кристаллами Nb без бора.

Исследования сверхэластичного поведения кристаллов NbV показали, что в [001]-монокристаллах NbV, состаренных в течение 0.5, 5 и 10 часов при 973 К, минимальная температура, при которой наблюдается СЭ, так же как и в кристаллах Nb оказывается равной 77 К. Это является качественным подтверждением того, что температура A_f конца обратного МП при нагреве оказывается ниже температуры жидкого азота. Максимальная температура T_1 , при которой наблюдается замкнутая совершенная петля СЭ без необратимой деформации, и температурный интервал СЭ $\Delta T_{\text{СЭ}} = T_1 - 77$ К в кристаллах NbV зависят от времени старения. Так, в [001]-кристаллах NbV, состаренных при 973 К в течение 0.5 часа СЭ наблюдается только при температуре 77 К; в течение 5 часов $T_1 = 238$ К, $\Delta T_{\text{СЭ}} = 161$ К; в течение 10 часов $T_1 = 243$ К, $\Delta T_{\text{СЭ}} = 166$ К. В результате с увеличением времени старения при 973 К от 0.5 часа до 10 часов $\Delta T_{\text{СЭ}}$ в кристаллах с бором увеличивается на 5 К, что согласуется с отсутствием вклада атомов бора при концентрации 0.05 ат.% в упрочнение исходной фазы.

На рисунке 4.6 представлены кривые $\sigma(\epsilon)$ для [001]-монокристаллов сплава NbV, состаренных при $T = 973$ К в течение 0.5, 5 и 10 часов, и для сравнения кривые $\sigma(\epsilon)$ [001]-кристаллов Nb при соответствующем времени старения при температуре испытания $T = 77$ К при циклических деформациях растяжением. Такие эксперименты по циклированию проводили с целью получения максимальной величины СЭ. Из рисунка 4.6 видно, что при одинаковых условиях старения (температура и время) величина СЭ в кристаллах с бором при $T = 77$ К оказывается меньше, чем в кристаллах без бора. Так, при старении в течение 0.5 часа СЭ в кристаллах с бором равна 3.5 ± 0.2 %, а в кристаллах без бора в 4 раза

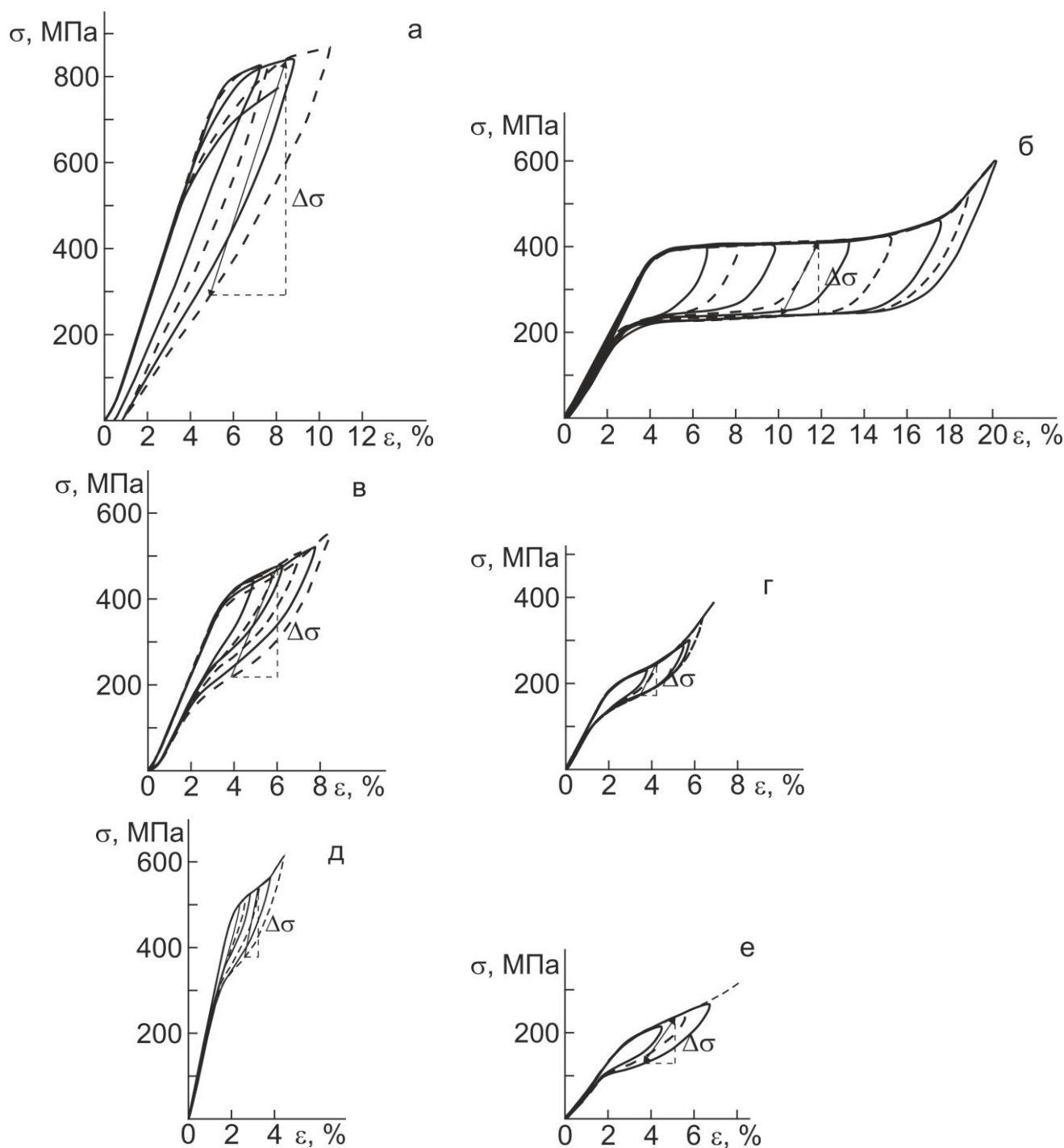


Рисунок 4.6 – Кривые $\sigma(\varepsilon)$ сверхэластичности при температуре испытания $T = 77$ К при деформации растяжением для $[001]$ -монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05V (ат. %), состаренных при $T = 973$ К в течение а) 0.5 часа; в) 5 часов; д) 10 часов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ К в течение б) 0.5 часа; г) 5 часов; е) 10 часов

больше. Такое различие в величине СЭ связано с тем, что в кристаллах с бором температура испытания 77 К оказывается близкой к температуре M_d из-за понижения температуры M_s при легировании бором. При увеличении времени старения M_s повышается и в кристаллах с бором при $T = 77$ К находится ниже температуры M_d (рисунок 4.6 а). Величина СЭ в кристаллах NbV при 77 К равна 5 ± 0.2 и 2 ± 0.2 %, соответственно, при старении в течение 5 и 10 часов. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$, определенная на середине петли СЭ, в кристаллах с бором оказывается больше, чем в кристаллах без бора. Так, при времени старения в течение 0.5 часа в кристаллах с бором величина механического гистерезиса $\Delta\sigma = 450 \pm 5$ МПа, а в кристаллах без бора в 2 раза меньше $\Delta\sigma = 200 \pm 5$ МПа.

При увеличении времени старения в кристаллах с бором, так же как и в кристаллах без бора, $\Delta\sigma$ уменьшается: при старении в течение 5 часов $\Delta\sigma = 200 \pm 5$ МПа; при старении в течение 10 часов $\Delta\sigma = 160 \pm 5$ МПа. Уменьшение величины $\Delta\sigma$ с увеличением времени старения, так же как и в кристаллах без бора, связано с ростом уровня напряжений исходной фазы на пределе текучести при росте размера частиц γ' -фазы (рисунок 4.3, таблица 4.2.), чем выше уровень напряжений исходной фазы на пределе текучести при выделении частиц γ' -фазы, тем меньше величина $\Delta\sigma$. Это подтверждается и на других кристаллах сплавов на основе железа при изучении СЭ [19, 68, 70]. При соответствующем времени старения $\Delta\sigma$ в кристаллах с бором оказывается больше, чем без бора (рисунок 4.6).

Зависимость величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и максимальной величины обратимой деформации $\varepsilon_{СЭ}$ от температуры испытания в температурном интервале проявления СЭ было детально исследовано при старении в течение 10 часов при 973 К (рисунок 4.7). СЭ в кристаллах NbV наблюдается в температурном интервале от 77 К до 243 К, который оказывается меньше, чем в кристаллах Nb, где СЭ имеет место от 77 К до 293 К.

Из данных представленных на рисунке 4.6 видно, что легирование бором оказывает влияние на закономерности развития γ - α' -МП под нагрузкой в экспериментах по изучению СЭ. Во-первых, максимальная величина СЭ в

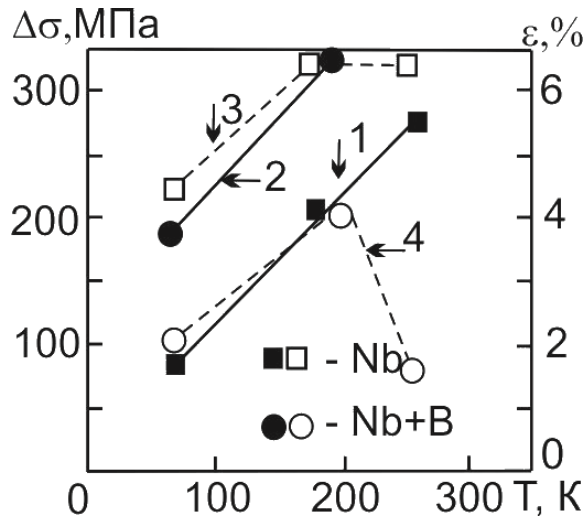


Рисунок 4.7 – Зависимость величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ (кривая 1,2) и максимальной величины обратимой деформации $\varepsilon_{сэ}$ (кривая 3,4) от температуры в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) и Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb–0.05B (ат. %), состаренных при 973 К в течение 10 часов

кристаллах NbB $\varepsilon_{сэ} = 4.0 \pm 0.2$ %. и она в 1.5 раза меньше, чем в кристаллах Nb, где $\varepsilon_{сэ} = 6.5 \pm 0.2$ %. Различие в величине СЭ связано с тем, что в кристаллах NbB γ - α' -МП под нагрузкой при одинаковой температуре испытания развивается при напряжениях $\sigma_{0.1}$ в 1.5 раза выше, чем в кристаллах Nb из-за понижения температуры M_s при легировании бором и напряжения, при которых кристаллы Nb разрушаются в кристаллах NbB достигаются при меньших деформациях. Во-вторых, величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$, определенная на середине петли СЭ, растет с увеличением деформации при одной температуре испытания и с повышением температуры испытания, и в кристаллах NbB $\Delta\sigma$ больше, чем в кристаллах Nb. Следовательно, легирование бором как в экспериментах по изучению СЭ, так и в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой (рисунок 4.4 и 4.6.) приводит к повышению сопротивления для движения межфазных и двойниковых границ α' -мартенсита. Следует отметить, что максимальная величина СЭ в кристаллах NbB после старения при 973 К в течение 10 часов равна величине ЭПФ (рисунок 4.4 и 4.6).

Анализ данных по изучению сверхэластичного поведения в [001]-кристаллах NbB, представленных в настоящем разделе работы, и в поликристаллах NbB с острой текстурой $\langle 110 \rangle (112)$ и $\langle 110 \rangle (111)$ [], показывают, что при близком размере частиц γ' -фазы и при близкой величине обратимой деформации равной 4 ± 0.2 % в монокристаллах величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ оказывается меньше, чем в поликристаллах NbB. Такое различие в величине $\Delta\sigma$ в моно- и поликристаллах NbB связано, по-видимому, с влиянием границ зерен и их различной ориентации относительно приложенной нагрузки в поликристаллах на величину $\Delta\sigma$. Исследование влияния ориентации кристалла на величину СЭ и $\Delta\sigma$ в кристаллах NbB в настоящей работе не планировалось.

Влияние частиц β -фазы, которые выделяются в кристаллах Nb при старении в течение 10 часов при 973 К, на развитие γ - α' -МП будет детально представлено в следующем разделе настоящей главы.

Итак, экспериментально установлено, что легирование бором в монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %) приводит к понижению температуры M_s , к замедлению выделения частиц γ' -фазы и к подавлению образования частиц β -фазы, к уменьшению температурного интервала СЭ $\Delta T_{СЭ}$, к уменьшению величины СЭ и к увеличению величины температурного ΔT и механического гистерезисов $\Delta\sigma$ по сравнению с кристаллами без бора при одинаковых условиях старения (температура и время старения). Установлено, что температурная зависимость напряжений для начала γ - α' -МП под нагрузкой при деформации растяжением в [001]-монокристаллах сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb-0.05 (ат. %), состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов, с бором и без бора описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса. Показано, что бор приводит к параллельному сдвигу кривых $\sigma_{0.1}(T)$ в область низких температур испытания без изменения величины $\alpha = d\sigma_{0.1}(T)/dT$ при одинаковых условиях старения (температура и время старения), что связано с понижением температуры M_s .

4.2 Влияние объемной доли и размера частиц β -фазы на величину сверхэластичности в [001]-монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb

В настоящем разделе работы представлены результаты исследования влияния объемной доли и размера частиц β -фазы на развитие термоупругого γ - α' -МП под нагрузкой в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 10 и 20 часов, при деформации растяжением [116–117].

В разделе 4.1 настоящей работы было показано, что при старении в течение 10 часов при 973 К в монокристаллах Nb происходит выделение β -фазы одновременно с γ' -фазой в теле зерна и, таким образом, монокристаллы при больших временах старения представляют собой структурно-неоднородные кристаллы. Наличие одновременно в теле зерна частиц двух упорядоченных фаз дает уникальную возможность исследовать развитие СЭ в структурно-неоднородных кристаллах.

Детальные электронно-микроскопические исследования показывают, что после гомогенизационных отжигов и старения при 973 К в течение 10 и 20 часов частицы β -фазы неоднородно распределены по площади фольги и образуются преимущественно в местах нерастворенных дендритов, которые богаты содержанием никеля и алюминия. При старении в течение 10 и 20 часов при 973 К частицы β -фазы имеют неравноосную форму и характеризуются размерами: при 10 часах – диаметром $d = 60 - 80$ нм и длиной $l = 340 - 500$ нм (рисунок 4.2), а при 20 часах – $d = 200 - 350$ нм и длину $l = 700 - 900$ нм (рисунок 4.8). В структурно-неоднородных кристаллах Nb объемная доля частиц β -фазы при одном режиме старения в разных кристаллах, как показывают данные фазового анализа, может быть различной и меняться в пределах от 5 до 15 % (рисунок 4.9).

На рисунке 4.10 представлены результаты исследований температурной зависимости осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ и температурного интервала проявления СЭ $\Delta T_{СЭ}$ для [001]-кристаллов сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К в течение 10 и 20 часов с разной объемной долей и размером частиц β -фазы при деформации растяжением (кривая 1 – кристаллы 1, состаренные при 973 К, 10

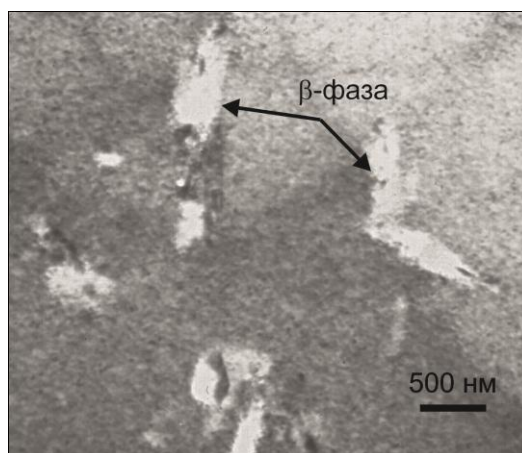


Рисунок 4.8 – Электронно-микроскопическое наблюдение частиц β -фазы в $[001]$ -монокристаллах сплавов Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) после старения в течение 20 часов при 973 К

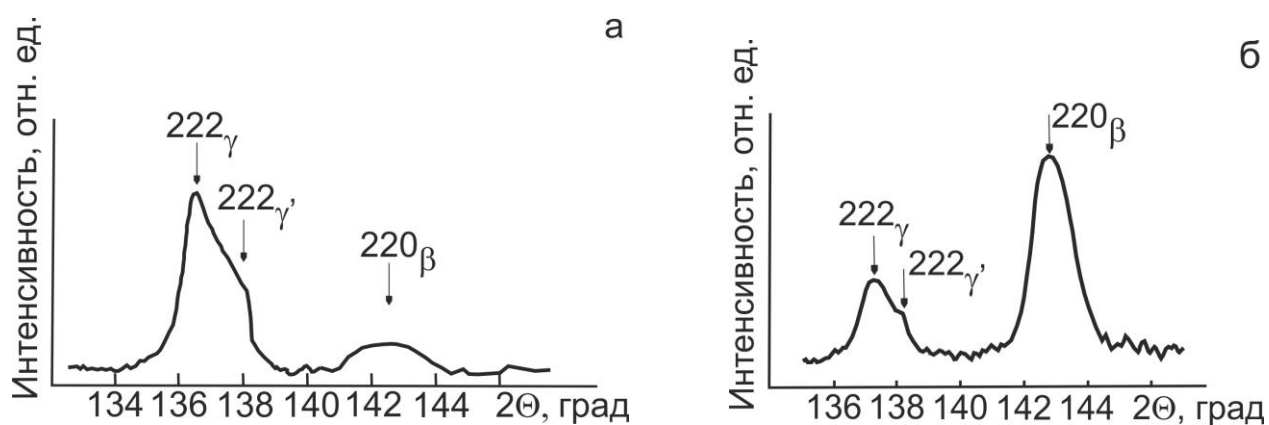


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма $[001]$ -монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К, в течение 10 часов, показывающая наличие частиц β -фазы в монокристаллах; а – объемная доля частиц β -фазы до 5 %; б – до 10 – 15 %.

часов – объемная доля β -фазы 3 – 5 %; кривая 2 – кристаллы 2, состаренные при 973 К, 10 часов – объемная доля β -фазы 10 – 15 %; кривая 3 – кристаллы 1, состаренные при 973 К, 20 часов – объемная доля β -фазы 3 – 5 %).

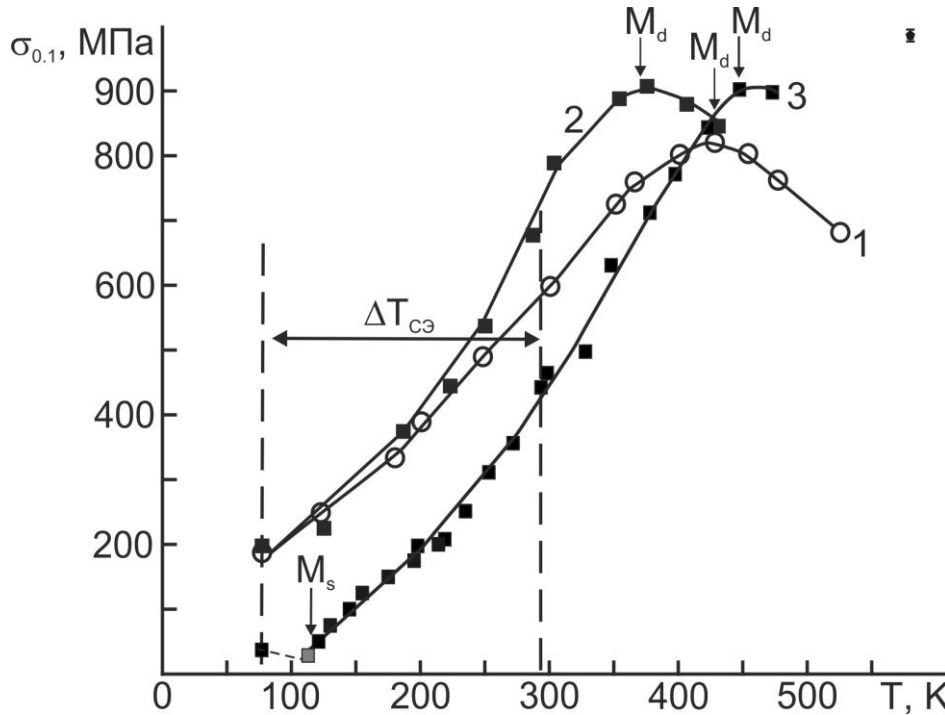


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ и

температурного интервала проявления сверхэластичности в [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К, в течение (1) – 10 часов с объемной долей β -фазы до 5 %; (2) – 10 часов с объемной долей β -фазы 10 – 15 % и (3) – 20 часов при деформации растяжением

Анализ данных, представленных на рисунке 4.10 показывает, что в кристаллах 2 с большей объемной долей частиц β -фазы температура $M_d = 373$ К и на 50 К оказывается ниже, чем в кристаллах 1 с меньшей объемной долей частиц β -фазы. Напряжения $\sigma_{0.1}$ на пределе текучести при $T = M_d$ и величина $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ в кристаллах 2, напротив, оказываются больше, чем в кристаллах 1. Так, в кристаллах 2 $\sigma_{0.1}(M_d) = 900 \pm 5$ МПа, $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT = 2.6$ МПа/К, а в кристаллах 1 $\sigma_{0.1}(M_d) = 820 \pm 5$ МПа, $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT = 1.8$ МПа/К. При увеличении размера частиц β -фазы наблюдается сдвиг зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в область высоких температур. Такое

смещение зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ связано с повышением температуры M_s , которое согласно соотношению (2.1) [53–55] определяется изменением состава сплава при увеличении размера и объемной доли частиц γ' -фазы с увеличением времени старения при одной температуре старения. Действительно, исследования температурной зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ FeNiCoAlNb кристаллов, состаренных в течение 20 часов при 973 К, показали, что в этих кристаллах после старения наблюдается γ – α' -МП с температурой начала прямого МП при охлаждении M_s равной, 116 ± 2 К (рисунок 4.11, кривая 2). При меньших временах старения $t < 20$ часов при 973 К в кристаллах FeNiCoAlNb на кривой зависимости $\rho(T)$ при охлаждении/нагреве в свободном состоянии температуру МП при охлаждении M_s не удавалось обнаружить (рисунок 4.11, кривая 1). Следует отметить, что после старения в течение 20 часов при 973 К в кристаллах FeNiCoAlNb получить полную петлю на кривой зависимости $\rho(T)$ не удастся из-за низких значений температуры конца МП при охлаждении M_f и, следовательно, γ – α' -МП при этих условиях старения оказывается не завершенным.

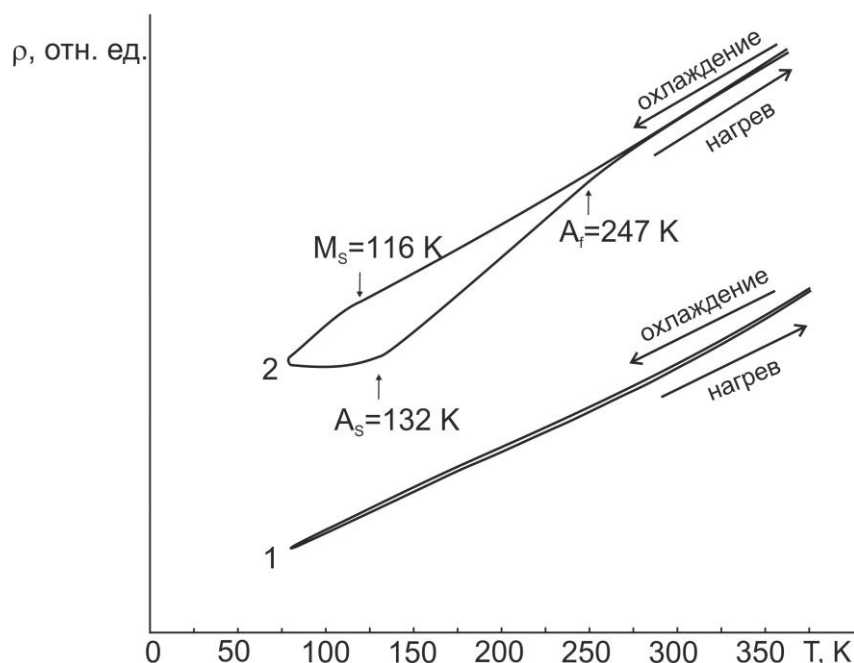


Рисунок 4.11 – Зависимость электросопротивления от температуры для монокристаллов сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 0.5 – 10 часов (кривая 1) и 20 часов (кривая 2)

СЭ в кристаллах 1 и 2 с разной объемной долей частиц β -фазы при растяжении развивается в широком температурном интервале от 77 до 298 К (рисунок 4.10). На рисунке 4.12 представлены кривые СЭ для кристаллов 1 и 2 при растяжении при близких температурах. Видно, что γ - α' -МП под нагрузкой в кристаллах 2 при близкой температуре испытания на протяжении всего температурного интервала СЭ с самого начала развивается с более высоким коэффициентом упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, и имеет меньшую величину обратимой деформации $\varepsilon_{СЭ}$ и большее значение величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$, чем в кристаллах 1 (рисунок 4.12). Так, при температуре испытания $T = 77$ К в кристаллах 2 величина механического гистерезиса составляет $\Delta\sigma = 170 \pm 5$ МПа, а в кристаллах 1 $\Delta\sigma = 110 \pm 5$ МПа. При данной температуре величина СЭ $\varepsilon_{СЭ} = 2 \pm 0.2$ %, напротив, в кристаллах 2 меньше, чем в кристаллах 1 и составляет $\varepsilon_{СЭ} = 3 \pm 0.2$ %. Аналогичное изменение механического гистерезиса и обратимой деформации наблюдается при более высоких температурах испытания (рисунок 4.12). В кристаллах 1 при температуре испытания $T = 188$ К величина $\Delta\sigma = 190 \pm 5$ МПа, и СЭ $\varepsilon_{СЭ} = 6.5 \pm 0.2$ %; а при температуре $T = 247$ К величина СЭ $\varepsilon_{СЭ} = 6.5 \pm 0.2$ %, и $\Delta\sigma = 225 \pm 5$ МПа. В кристаллах 2 при температуре испытания $T = 193 \pm 2$ К величина механического гистерезиса $\Delta\sigma = 280 \pm 5$ МПа, а величина СЭ $\varepsilon_{СЭ} = 5.0 \pm 0.2$ %; при $T = 243$ К $\Delta\sigma = 220 \pm 5$ МПа и $\varepsilon_{СЭ} = 3 \pm 0.2$ %.

Различие в величине $\varepsilon_{СЭ}$ в кристаллах 1 и 2 с разной объемной долей частиц β -фазы объясняет разное значение величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ при одном режиме старения (рисунок 4.10). В полном соответствии с соотношением (1.20) большему значению α в кристаллах 2 соответствует меньшее значение $\varepsilon_{СЭ} = 5.2 \pm 0.2$ %, а в кристаллах 1, наоборот, меньшему значению α соответствует большее значение $\varepsilon_{СЭ} = 6.5 \pm 0.2$ %. При максимальной температуре проявления СЭ $T = 298$ К в кристаллах 2 СЭ уменьшается до 1.5 ± 0.2 %, а в кристаллах 1 $\varepsilon_{СЭ} = 4.0 \pm 0.2$ %. Частицы β -фазы являются препятствиями для прямого и обратного МП, что сопровождается ростом Θ и $\Delta\sigma$. Чем больше объемная доля частиц β -фазы, тем больше Θ и $\Delta\sigma$ и меньше величина обратимой деформации $\varepsilon_{СЭ}$. В отличие от поликристаллов сплава данного состава выделение частиц β -фазы в объеме

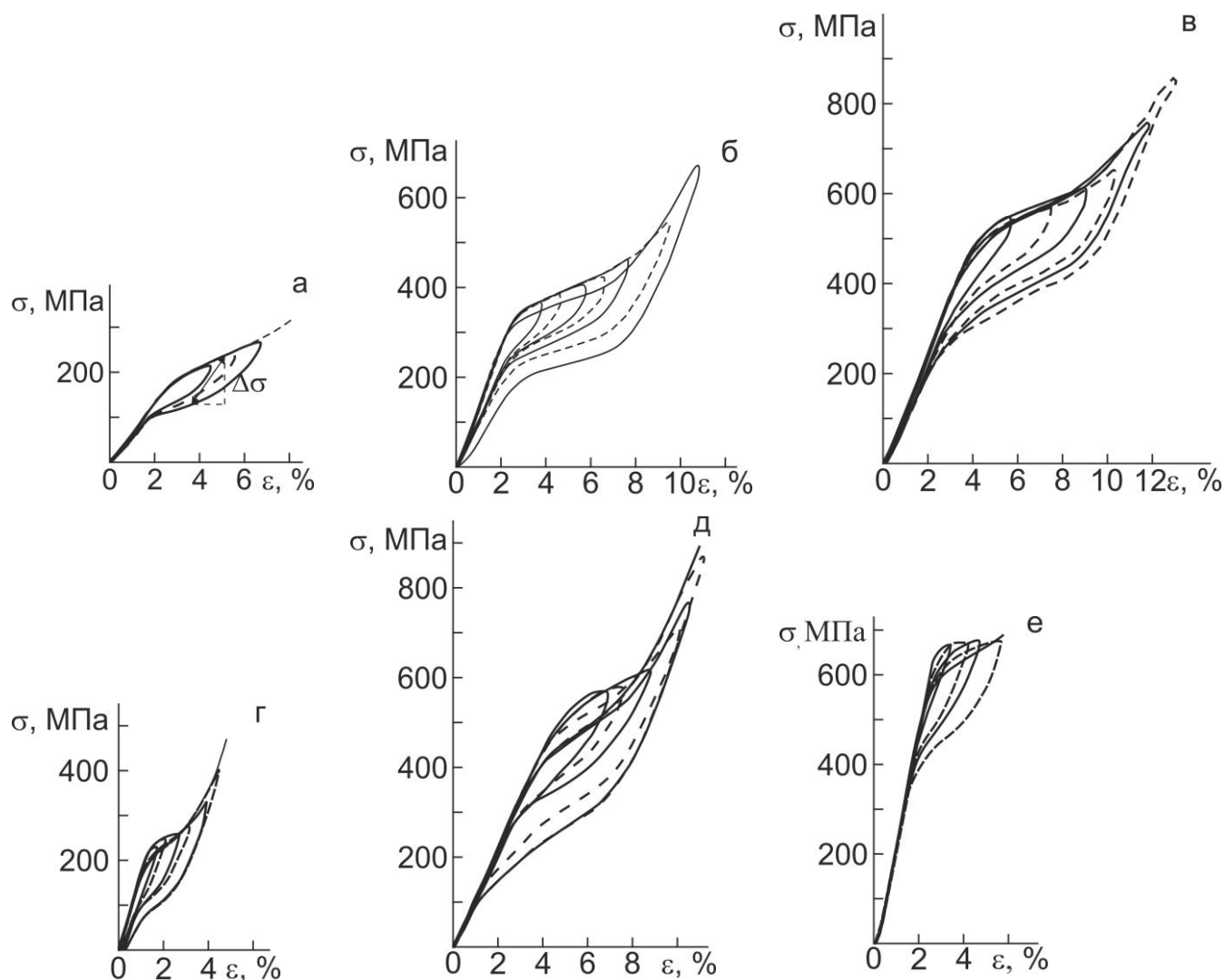


Рисунок 4.12 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ сверхэластичности для [001]-монокристаллов сплава Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Nb (ат. %), состаренных при $T = 973$ K в течение 10 часов, при объемной доле β -фазы 3 – 5 % при температуре испытания а) 77 K; б) 193 K; в) 243 K и при объемной доле β -фазы 10 – 15 % при температуре испытания г) 77 K; д) 188 K; е) 247 K при растяжении

кристалла объемной долей от 5 до 15 % не приводит к разрушению кристаллов и не подавляет сверхэластичное поведение кристаллов.

При увеличении размера частиц β -фазы в [001]-кристаллах Nb после старения при 973 К в течение 20 часов при деформации растяжением в температурном интервале $T = 150 - 350$ К СЭ не наблюдается. [001]-кристаллы Nb разрушаются при деформации $\varepsilon > 0.5$ %. С ростом размера частиц β -фазы поверхность раздела «матрица – частица» растет, на которой под действием внешней нагрузки легко зарождается хрупкая трещина [118]. В результате в Nb-кристаллах пластичность резко уменьшается и они разрушаются при $\varepsilon > 0.5\%$, что делает невозможным исследовать СЭ при растяжении в этих кристаллах после старения при 973 К, 20 часов, как и в поликристаллах данного состава без бора [22].

Итак, на [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) показано, что выделение частиц β -фазы объемной долей от 5 до 15 % в объеме кристалла не приводит к разрушению кристаллов с самого начала развития термоупругого γ – α' -МП и не подавляет сверхэластичное поведение, в отличие от поликристаллов, где выделение частиц β -фазы по границам зерен сопровождается разрушением поликристаллов и не позволяет исследовать развитие термоупругого γ – α' -МП под нагрузкой. В [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %), состаренных при 973 К в течение 10 часов с объемной долей частиц β -фазы до 10 – 15 % максимальная величина СЭ равна 5.2 ± 0.2 %, с уменьшением объемной доли частиц β -фазы до 3 – 5 % величина СЭ увеличивается до 6.5 ± 0.2 %. Увеличение размера частиц β -фазы приводит к разрушению кристаллов с самого начала развития γ – α' -МП под нагрузкой.

Заключение

В заключение перечислим основные результаты, полученные в данной диссертационной работе.

1. На [001]-монокристаллах новых сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05B (ат.%) установлено, что старение при 973 К, 0.5 – 10 часов приводит к развитию под нагрузкой термоупругого γ – α' -мартенситного превращения с эффектом памяти формы и сверхэластичности при деформации растяжением. Термоупругий характер γ – α' -мартенситного превращения достигается в результате выделения наноразмерных частиц γ' -фазы (FeNiCo)₃(AlNb) размером 3 – 16 нм.

2. Установлено, что температурная зависимость напряжений для начала γ – α' -мартенситного превращения под нагрузкой при деформации растяжением в [001]-монокристаллах, состаренных при 973 К, 0.5 – 10 часов, описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса. Величина $\alpha = d\sigma_{0.1}(T)/dT$ с увеличением времени старения от 0.5 до 10 часов не изменяется и равна 2.8 МПа/К. Показано, что увеличение времени старения приводит к росту уровня напряжений высокотемпературной фазы и повышению температуры M_s .

3. Впервые на [001]-монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11.5Al–2.5Nb (ат. %) при размере частиц γ' -фазы $d \leq 3 - 5$ нм обнаружена стабилизация α' -мартенсита при развитии γ – α' -мартенситного превращения при охлаждении/нагреве при внешних напряжениях $\sigma > 600$ МПа. При увеличении размера частиц γ' -фазы $d > 5$ нм стабилизации α' -мартенсита не наблюдается. Установлено, что эффекту стабилизации α' -мартенсита способствуют низкий уровень прочностных свойств и сильная температурная зависимость напряжений высокотемпературной фазы, большой температурный гистерезис γ – α' -мартенситного превращения под нагрузкой и высокий уровень напряжений для развития γ – α' -мартенситного превращения. Отсутствие эффекта стабилизации α' -мартенсита при размере частиц γ' -фазы $d > 5$ нм связано с ростом уровня

напряжений высокотемпературной фазы, температуры M_s и уменьшением температурного гистерезиса до 70 К.

4. Впервые при растяжении [001]-монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (ат. %), содержащих наноразмерные частицы γ' -фазы диаметром $d \leq 3$ нм, при 77 К обнаружена аномально большая обратимая деформация 15.3 %, превышающая деформацию решетки при γ – α' -мартенситном превращении, равную 8.7 %. Показано, что превышение обратимой деформации теоретических значений деформации решетки на 6.8 % связано сначала с развитием термоупругого γ – α' -мартенситного превращения, а затем обратимого упругого механического двойникования α' -мартенсита по $\langle 011 \rangle \{110\}_M$ системам.

5. Установлено, что величина обратимой деформации ε_{tr} в экспериментах по изучению сверхэластичности, температурный интервал сверхэластичности $\Delta T_{CЭ}$ и величина механического гистерезиса $\Delta \sigma$ в [001]-монокристаллах сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (ат. %) зависят от времени старения при 973 К. При старении в течение 1 часа ($d = 5$ нм) $\varepsilon_{tr} = 8.5$ %, которое оказывается равным по величине теоретически рассчитанной деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для [001]-кристаллов при γ – α' -мартенситном превращении. С увеличением времени старения величина обратимой деформации ε_{tr} уменьшается и становится меньше $\varepsilon_0 = 8.7$ %.

6. Температурный интервал сверхэластичности $\Delta T_{CЭ}$ определяется уровнем напряжений высокотемпературной фазы: меньшему уровню напряжений исходной фазы при $T = M_d$ (старение 973 К, 0.5 часа) соответствует меньший температурный интервал сверхэластичности $\Delta T_{CЭ} = 130$ К, а с ростом напряжений до 1015 МПа при $T = M_d$ (старение при 973 К, 7 часов) $\Delta T_{CЭ}$ увеличивается до 204 К.

Показано, что максимальная величина механического гистерезиса $\Delta \sigma = 210$ МПа при $T = 77$ К при размере частиц γ' -фазы $d \leq 3$ нм определяется взаимодействием двух типов двойников α' -мартенсита $\{112\}_M$ и $\{110\}_M$ друг с другом. Уменьшение величины механического гистерезиса $\Delta \sigma = 50 - 60$ МПа

связано с ростом уровня напряжений высокотемпературной фазы при увеличении размера частиц γ' -фазы $d > 5\text{ нм}$.

7. На монокристаллах сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05%B (ат.%) установлено, что легирование бором повышает температуру M_s , подавляет образование β -фазы, замедляет процессы выделения частиц γ' -фазы и не влияет на величину $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$. При развитии термоупругого γ – α' -мартенситного превращения в монокристаллах с бором наблюдается эффект памяти формы и сверхэластичность величиной 4.0 %. Значения температурного гистерезиса ΔT^σ и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ под нагрузкой в кристаллах с бором оказываются больше, чем без бора, что связано с влиянием бора на выделение частиц γ' -фазы.

8. На монокристаллах сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (ат. %) показано, что выделение частиц β -фазы неравноосной формы толщиной $d = 60 - 80\text{ нм}$ и длиной $l = 340 - 500\text{ нм}$ и объемной долей 3 – 15 % в объеме кристалла не приводит к их охрупчиванию и при развитии термоупругого γ – α' -мартенситного превращения наблюдается сверхэластичность величиной 5.0 – 6.5 % в температурном интервале от 77 К до 298 К. Увеличение размера частиц β -фазы (толщина $d = 200 - 350\text{ нм}$ и длина $l = 700 - 900\text{ нм}$) приводит к разрушению кристаллов с начала развития МП под нагрузкой и к невозможности наблюдения сверхэластичности при деформации растяжением.

Список литературы

1. Лободюк В. А. Мартенситные превращения / В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
2. Деформационные явления при мартенситных превращениях / Ю. Н. Коваль, В. А. Лободюк // Успехи физики металлов – 2006. –Т. 7 – С. 53-116.
3. Otsuka K. Shape memory materials / K. Otsuka, C.M. Wayman. – Cambridge University press, 1998. – 284 p.
4. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев [и др.] // Успехи физических наук. – 2003. –Т. 173, № 6. – С. 577-608.
5. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Отсука [и др.]; под. Ред. Фунакубо Х. – М.: Металлургия, 1990. – 222 с.
6. Курдюмов Г. В. Превращения в железе и стали / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 238 с.
7. Хунджуа А. Г. Эффект памяти формы и сверхупругость: учебное пособие / А. Г. Хунджуа. – М.: Физический факультет МГУ, 2010. – 32 с.
8. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 т. / под ред. В. Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т. 1. – 534 с.
9. Смирнов М. А. Основы термической обработки стали / М. А. Смирнов, В. М. Счастливцев, Л. Г. Журавлев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 496 с.
10. Смирнов Е. А. Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах /. Е. А. Смирнов Е. А.– М.: МИФИ, 1998. – 84 с.
11. Pereloma E. Phase transformations in steels. Volume 2: Diffusionless transformations, high strength steels, modelling and advanced analytical techniques/ E. Pereloma, D. Edmonds. –Woodhead Publishing Limited, 2012. – 634 p.
12. Кокорин В. В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах / В. В. Кокорин – Киев: Наук. думка, 1987. – 168 с.
13. Кокорин В. В. Тетрагональность решетки мартенсита и параметры γ - α' превращения в сплавах FeNiCoTi / В. В. Кокорин, Л. П. Гунько // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 11. – С. 30-35.

14. Гунько Л. П., Такзей Г. А., Титенко А. Н. Сверхупругость сплавов Fe-Ni-Co-Ti с термоупругим мартенситом / Л. П. Гунько // Физика металлов и Металловедение. – 2001. – Т. 91, № 6. – Р. 95-99.
15. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals / H. Sehitoglu [et. al.] // Metallurgical and materials transactions A. – 2002. – Vol. 33A. – Р. 3661-3672.
16. Shape memory effect and superelasticity in Ti-Ni and Fe-Ni-Co-Ti single crystals/ Yu. I. Chumlyakov [et al.] // Russian Physics Journal. – 2003. – Vol. 46, № 8. – Р. 811-823.
17. Эффекты памяти формы в монокристаллах FeNiCoTi с γ - α' термоупругими мартенситными превращениями / Ю. И. Чумляков [и др.] // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 394, № 1. – С. 54-57.
18. Effect of aging on the superelastic response of a single crystalline FeNiCoAlTa shape memory alloy / A. Evirgen [et al.] // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 67, Is. 5. – Р. 475-478.
19. Ориентационная и температурная зависимость сверхэластичности в монокристаллах FeNiCoAlTa, обусловленной обратимыми γ - α' -мартенситными превращениями / И. В. Киреева [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 86-94.
20. Shape memory behavior and tension-compression asymmetry of a FeNiCoAlTa single-crystalline shape memory alloy / J. Ma [et al.] // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60. – Р. 2186-2195.
21. Малышев К. А. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе / К. А. Малышев [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 260 с.
22. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity / Y. Tanaka [et al.] // Science. – 2010. – Vol. 327. – Р. 1488-1490.
23. Тимофеева Е. Е. Закономерности термоупругих мартенситных превращений, эффекта памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах ферромагнитных сплавов Ni-Fe-Ga-(Co): дис. ... канд. физ-мат. наук / Е. Е. Тимофеева. – Томск, 2012. – 195 с.

24. Победенная З. В. Ориентационная зависимость эффекта памяти формы и сверхэластичности при B2-L10 – термоупругом мартенситном превращении в монокристаллах сплава Co-Ni-Ga: дис. ... канд. физ-мат. наук / З. В. Победенная. – Томск, 2012. – 145 с.

25. Панченко Е.Ю. Закономерности термоупругих мартенситных превращений, механизмы эффекта памяти формы и сверхэластичности в гетерофазных монокристаллах никелида титана: дис. ... канд. физ-мат. наук / Е. Ю. Панченко. – Томск, 2004. – 256 с.

26. Martensite / Edited by Olson B. B., Owen W. S. – ASM International, 1992. – 330 p.

27. Сивухин Д. В. Общий курс физики: Учеб. пособие: Для Вузов. В 5 т. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с.

28. Кащенко М. П. Волновая модель роста мартенсита при γ - α превращении в сплавах на основе железа / М. П. Кащенко // Екатеринбург: УИФ "Наука", 1993. – 224 с.

29. Wollants P. Thermally and stress-induced thermoplastic martensitic transformation in the reference frame of equilibrium thermodynamics / P. Wollants, J. R. Roos, L. Delaey // Progress in Materials Science. – 1993. – V. 37. – P. 227-288.

30. Плотников В. А. Накопление и диссипация нехимической энергии при термоупругих мартенситных превращениях // Физика металлов и Металловедение. – 1999. – Т. 88, № 4. – С. 91-100.

31. Паскаль Ю. И. Феноменологические характеристики мартенситного гистерезиса / Ю. И. Паскаль, Л. А. Монасевич // Известия Вузов. Физика. – 1978. – № 11. – С. 98-103.

32. Salzbrenner R. J. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations / R. J. Salzbrenner, M. Cohen // Acta Metallurgica. – 1979. – Vol. 27, Is. 5. – P. 739-748.

33. Olson G. B. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformation / G. B. Olson, M. Cohen // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1972. – Vol. 28. – P. 107-118.
34. Maki T. Shape memory materials / eds. K. Otsuka, C. W. Wayman. – Cambridge: Cambridge University Press, 1988. – 117 p.
35. Maki. T. Shape memory effect in ferrous alloys / T. Maki, I. Tamura // *Proc. Of The Inter. Con. On Martensitic Transformation*. – Japan, 1986. – P. 963-970.
36. Няшина Н. Д. Моделирование мартенситных превращений в сталях: кинематика мезоуровня / Н. Д. Няшина, П. В. Трусков // *Вестник ПНИПУ. Механика*. – 2014. – № 4 – P. 118-151.
37. Изотов В. И. О структуре мартенситных кристаллов высокоуглеродистой стали / В. И. Изотов, Л. М. Утевский // *Физика металлов и Металловедение*. – 1968. – Т. 25, №. 1. – С. 98-110.
38. Ройтбурд А. Л. Атомы внедрения и кристаллографический механизм мартенситного превращения в сталях/ А. Л. Ройтбурд, А. Г. Хачатурян // *Физика металлов и Металловедение*. – 1970. – Т. 30, №. 6. – С. 1189-1199.
39. {001} Twinning in Fe-Ni-C martensites / K. A. Taylor [et al.] // *Metallurgical transactions A*. – 1989. – Vol. 20A. – P. 2739-2747.
40. Лихачев В. А. Эффект памяти формы // *Соросовский образовательный журнал*. – 1997. – № 3. – С. 107-114.
41. Хачин В. Н. Память формы / В. Н. Хачин. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
42. Liu Y. Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys / Y. Liu, S. P. Galvin // *Acta Metallurgica*. – 1997. – Vol. 45, Is. 11. – P. 4431-4439.
43. Magee C. L. On the volume expansion accompanying the f.c.c. to b.c.c. transformation in ferrous alloys / C. L. Magee, R. G. Davies // *Acta Metallurgica*. – 1972. – Vol. 20, Is. 8. – P. 1031-1043.
44. Koval Y. N. Shape memory effect in Fe-Ni-Co-Ti alloys / Y. N. Koval, V. V. Kokorin, L. G. Khandros // *Phys. Met. Metall.* – 1981. – Vol. 48, Is. 6. – P. 162-164.

45. Hysteresis and deformation mechanisms of transforming FeNiCoTi / Sehitoglu [et al.] // *Mechanics of Materials*. – 2006. – Vol. 38. – P. 538-550.
46. Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy / T. Omori [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 69. – P. 812-815.
47. The effect of nanoprecipitates on the superelastic properties of FeNiCoAlTa shape memory alloy single crystals / Ji. Ma [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – P. 3445-3455.
48. Coherency of ordered γ' precipitates and thermoelastic martensitic transformation in FeNiCoAlTaB alloys / Y. Geng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 287-292.
49. Ductility enhancement and superelasticity in Fe–Ni–Co–Al–Ti–B polycrystalline alloy / D. Lee [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 617. – P. 120-123.
50. Cyclic degradation mechanisms in aged FeNiCoAlTa shape memory single crystals / P. Kooß [et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 79. – P. 126-137.
51. Высокотемпературная сверхэластичность в монокристаллах CoNiGa, CoNiAl, NiFeGa, TiNi / Ю. И. Чумляков [и др.] // *Известия Вузов. Физика*. – 2008. – Т. 51, № 10. – С. 19-38.
52. Ориентационная зависимость сверхэластичности в ферромагнитных монокристаллах $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ / И. В. Киреева [и др.] // *Физика металлов и Металловедение*. – 2010. – Т. 110, № 1. – С. 81-93.
53. Ashby M. F. The deformation of plastically non-homogeneous alloys // *Philosophical Magazine*. – 1970. – Vol. 21. – P. 399-424.
54. Nembach E. Particle Strengthening of Metals and Alloys / E. Nembach. – N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1997. – 285 p.
55. Ли А. М. Закономерности скольжения и двойникования в дисперсионно-твердеющих монокристаллах сплавов Cu-Ti-Al: дис. ... канд. физ-мат. наук / А. М. Ли. – Томск, 1987. – 195 с.

56. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений / А. Н. Зайдель. – М.: Наука, 1968. – 96 с.
57. Тойберт П. Оценка точности результатов измерений / Тойберт П. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 88 с.
58. Термоупругие мартенситные превращения и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb / Ю. И. Чумляков [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 10. – С. 28-35.
59. Эффекты памяти формы и сверхэластичности при термоупругом γ - α' мартенситном превращении в монокристаллах сплавов на основе железа / Ю. И. Чумляков [и др.] // Тезисы докладов международной конференции иерархически организованные системы живой и неживой природы. – Томск, 2013. – С. 257-258.
60. Куц О. А. Сверхэластичность при термоупругом γ - α' мартенситном превращении в монокристаллах сплава на основе железа / О. А. Куц // Перспективы развития фундаментальных наук: сб. науч. Тр. X Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2013. – С. 116-118.
61. Куц О. А. Влияние термической обработки на прочностные и функциональные свойства монокристаллов сплава на основе железа / О. А. Куц // Сб. матер. XIV Российской научной студенческой конференции по физике твердого тела. – Томск, 2014. – С. 56-59.
62. Куц О. А. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlNb / О. А. Куц // Тезисы докладов международной конференции физическая мезомеханика многоуровневых систем-2014. Моделирование, эксперимент, приложения. – Томск, 2014. – С. 253-255.
63. Куц О. А. Термоупругие γ - α' мартенситные превращения с эффектом памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb / О. А. Куц // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 22–25 апреля, 2014 г. – Томск, 2014. – С. 120-122.
64. Чумляков Ю. И. Функциональные свойства монокристаллов высокопрочных ферромагнитных сплавов / Ю. И. Чумляков, И. В. Киреева, Е. Ю.

Панченко, Е. Е. Тимофеева, И. В. Крестина, О. А. Куц, И. Караман, Г. Майер // Структура и свойства металлов при различных энергетических воздействиях и технологических обработках: материалы научного семинара с международным участием, посвященного юбилею Заслуженного профессора ТГАСУ Эдуарда Викторовича Козлова. Томск, 29–30 сентября, 2014 г. – Томск, 2014. – С. 161-168.

65. Панченко М. Ю. Влияние старения на механические и функциональные свойства монокристаллов сплава на основе железа FeNiCoAlNb / М. Ю. Панченко, О. А. Куц // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сб. трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Томск, 2015. – С. 68-71.

66. Physics of thermoelastic martensitic transformation in high-strength single crystals / Y. I. Chumlyakov [et al.] // Materials Science Foundations. – 2015. – P. 107-173.

67. Shape memory effect and superelasticity in single crystals of high-strength ferromagnetic alloys / Y. Chumlyakov [et al.] // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1013. – P. 15-22.

68. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с γ - α' -термоупругими мартенситными превращениями / Ю. И. Чумляков [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 8. – С. 66-74.

69. Cyclic deformation behavior of aged FeNiCoAlTa single crystals / P. Krooss [et al.] // Functional Materials Letters. – 2012. – Vol. 5, Is. 4. – P. 1-4.

70. Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiCoAlTi / Ю. И. Чумляков [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40, № 17. – С. 47-53.

71. Теория образования текстур в металлах и сплавах / Я. Д. Вишняков [и др.]. – М.: Наука, 1979. – 343 с.

72. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш [и др.]. – М.: Мир, 1968. – 573 с.

73. Судзуки Т. Динамика дислокаций и пластичность / Т. Судзуки, Х. Есинага, С. Такеути. – М.: Мир, 1989. – 296 с.

74. Киреева И. В. Механизмы деформации и разрушения монокристаллов высокоазотистых аустенитных нержавеющей сталей: дис. ... канд. физ.-мат. наук / И. В. Киреева. – Томск, 1994. – 277 с.

75. Киреева И. В. Физическая природа ориентационной зависимости деформации скольжением, двойникованием, γ - ε - α' -мартенситным превращением в монокристаллах аустенитных сталей с атомами внедрения: дис. ...док. физ.-мат. наук / И. В. Киреева. – Томск, 2007. – 500 с.

76. Механизмы пластической деформации, упрочнения и разрушения монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей с азотом / Ю. И. Чумляков [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 1996. – № 3. – С. 5-32.

77. Влияние концентрации атомов внедрения и старения на свойства монокристаллов стали Гадфильда / Е. Г. Захарова [и др.] // Физическая Мезомеханика. – 2001. – Т. 4, № 2. – С. 77-91.

78. Пластическая деформация монокристаллов аустенитной нержавеющей стали, упрочнённой азотом II / Ю. И. Чумляков [и др.] // ФММ. – 1993. – № 2. – С. 150-157.

79. Бернер Р. Пластическая деформация монокристаллов / Р. Бернер, Г. Кронмюллер. – М.: Мир, 1969. – 272 с.

80. Фридель Ж. Дислокации / Ж. Фридель. – М.: Мир, 1967. – 643 с.

81. Физическое металловедение. – М.: Мир, 1968. – Т. 3. – 484 с.

82. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 833 с.

83. Magnetization, shape memory and hysteresis behavior of single and polycrystalline FeNiCoTi / H. Sehitoglu [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – Vol. 292. – P. 89-99.

84. Кускгаузен И. В. Термоупругие мартенситные превращения и функциональные свойства в монокристаллах ферромагнитного сплава Co–Ni–Ga с наноразмерными частицами γ' -фазы: дис. ... канд. физ.-мат. наук / И. В. Кускгаузен. – Томск, 2015. – 229 с.

85. Травин О. В. Структура и механические свойства монокристаллов гетерофазных сплавов / О. В.Травин, Н. Т. Травина. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
86. Gregg J., Soffa W. The strengthening and plastic properties of copper-titanium alloy single crystals / J. Gregg // Aachen, 1979. – V. 1. – P. 651-657.
87. Носова Г. И., Полякова И. А. Влияние выделений упорядоченной фазы на механические свойства и характер деформации монокристаллов стареющего сплава Ni-14.4 ат. % Мо / Г. И. Носова // Физика металлов и Металловедение. – 1976. – Т. 42, № 5. – С. 1014-1020.
88. Superelasticity of [001]-oriented $\text{Fe}_{42.6}\text{Ni}_{27.9}\text{Co}_{17.2}\text{Al}_{9.9}\text{Nb}_{2.4}$ ferrous shape memory alloys / H. E. Karaca [et al.] // Scripta Materialia. – 2016. – Vol. 120. – P. 54-57.
89. Gerold V. On the critical resolved shear stress of solid solutions containing coherent precipitates / V. Gerold, H. Haberkorn // Phys. Status Solidi. – 1966. – V. 16. – P. 675-684.
90. Brown L. M., Ham R. K. Dislocation –particle interactions, strengthening methods in crystal / Ed. A. Kelly, R. B. Nickolson. – New-York. – 1971.
91. Physical properties of Fe–Co–Ni–Ti alloy in the vicinity of martensitic transformation / E. Cesari [et al.] // Scripta Materialia. – 1999. – Vol. 40. – P. 341-345.
92. Hornbogen E. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys / E. Hornbogen, V. Mertinger, D. Wurzel // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 44. – P. 171-178.
93. Hornbogen E. Martensitic transformation of two-phase microstructures / E. Hornbogen // Proceedings of the international conference on Martensitic Transformation. – 1986. – Vol. 46. – P. 453-458.
94. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures / E. Hornbogen // Acta Metallurgica. – 1985. – Vol. 33, Is. 4. – P. 595-601.

95. Effect of oriented γ' precipitates on shape memory effect and superelasticity in Co–Ni–Ga single crystals / I. V. Kireeva [et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 68. – 127-139.

96. Pons J. γ -Precipitates in β -Cu-Zn-Al: Influence on martensitic transformations / J. Pons, E. Cesari // *Thermochimica Acta*. – 1989. – Vol. 145. – P. 237-243.

97. Pons J. Martensitic transformation cycling in a β Cu-Zn-Al alloy containing γ -precipitates / J. Pons, E. Cesari // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Vol. 41. – P. 2547-2555.

98. Transformation behavior and martensite stabilization in the ferromagnetic CoNiGa Heusler alloy / V. A. Chernenko [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 14, Is. 50 – P. 225-229.

99. Высокотемпературная сверхэластичность и эффект памяти формы в [001] монокристаллах Co–Ni–Al / Ю. И. Чумляков [и др.] // *Физика металлов и Металловедение*. – 2009. – Т. 107, № 2. – С. 207-218.

100. Unusual reversible twinning modes and giant superelastic strains in FeNiCoAlNb single crystals / Y. I. Chumlyakov [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 119. – P. 43-46.

101. Shape memory effect and superelasticity in single crystals of iron-based alloys / Z. V. Pobedennaya [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 93. – P. 1-6.

102. Pseudoelastic and an elastic effects due to the motion of twin boundaries in copper-based alloys / H. Numakura [et al.] // *Acta Metallurgica*. – 1992. – Vol. 40. – P. 1365-1275.

103. Yasuda H. Y. Pseudoelastic behaviour of Fe₃Al single crystals with DO₃ structure / H. Y. Yasuda, Y. Umakoshi // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – P. 1273-1278.

104. Multimode pseudoelasticity in Fe–23.8 at % Ga single crystals with DO₃ structure / H. Y. Yasuda [et al.] // *Intermetallics*. – 2008. – Vol. 16. – P. 1298-1304.

105. Superelasticity effects in single crystals of Cu–15%Al–2%Co with non-coherent particles due to twinning / A. D. Korotaev [et al.] // *Phys. Status solidi (A)*. – 1984. – Vol. 82. – P. 405-412.
106. Transmission electron microscopy studies of $\{225\}_f$ martensite in an Fe–8%Cr–1%C alloy / K. Shimizu [et al.] // *Acta Metallurgica*. – 1971. – Vol. 19, Is. 1. – P. 1-6.
107. Hornbogen E. Loys of iron and reversibility of martensitic transformation / E. Hornbogen, N. Jost // *Journal de physique IV*. – 1991. – Vol. 1. – P. 199-210.
108. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // *Progress in Materials Science*. – 2005. – Vol. 50 – P. 511-678.
109. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы / Ю. И. Чумляков [и др.] // *Известия Вузов. Физика*. – 2011. – № 8. – С. 96-108.
110. Термоупругие γ - α' мартенситные превращения в стареющих монокристаллах FeNiCoAlTa / И. В. Киреева [и др.] // *Известия Вузов. Физика*. – 2010. – № 10. – С. 105-107.
111. Панченко М. Ю. Термоупругие γ - α' мартенситные превращения с эффектом памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNb(B) / М. Ю. Панченко, О. А. Куц // *Перспективы развития фундаментальных наук: сб. науч. трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых*. – Томск, 2015. – С. 203-205.
112. Shape memory effect and superelasticity in [001] single crystals of FeNiCoAlNb(B) alloys / O. A. Kuts [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 93. – 1-6.
113. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiCoAlNb(B) / Ю. И. Чумляков [и др.] // *Известия Вузов. Физика*. – 2015. – Т. 58, № 7. – С. 16-23.
114. Термоупругие γ - α' мартенситные превращения в монокристаллах нового ферромагнитного сплава на основе железа FeNiCoAlNb(B) / О. А. Куц [и

др.] // Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием (ПМТС-2015). – Томск, 2015. – С. 99-102.

115. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах сплавов FeNiCoAlX(B) / Ю. И. Чумляков [и др.] // Известия Вузов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 11. – С. 61-68.

116. Влияние частиц β -фазы на сверхэластичность в монокристаллах сплава FeNiCoAlNb / О. А. Куц [и др.] // Вестник Тамбовского университета. Серия естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1107-1110.

117. Панченко М. Ю. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах сплавов на основе железа Fe-Ni-Co-Al-Nb(B) при длительных временах старения / М. Ю. Панченко, О. А. Куц, И. В. Киреева, Ю. И. Чумляков // Вектор науки ТГУ. – 2016. – Т. 36, № 2. – С. 52-58.

118. Владимиров В. И. Физическая природа разрушения металлов / В. И. Владимиров. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.