

05

## Сверхэластичность в высокопрочных гетерофазных монокристаллах сплава $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$

© Е.Ю. Панченко<sup>1</sup>, Ю.И. Чумляков<sup>1</sup>, Н.Ю. Суриков<sup>1</sup>, Н.Ж. Маier<sup>2</sup>,  
G. Gerstein<sup>2</sup>, Н. Sehitoglu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Institut für Werkstoffkunde (Materials Science), Leibniz Universität Hannover, 30823 Garbsen, Germany

<sup>3</sup> Department of Mechanical Science and Engineering, University of Illinois, Urbana, 61801, USA

E-mail: panchenko@mail.tsu.ru

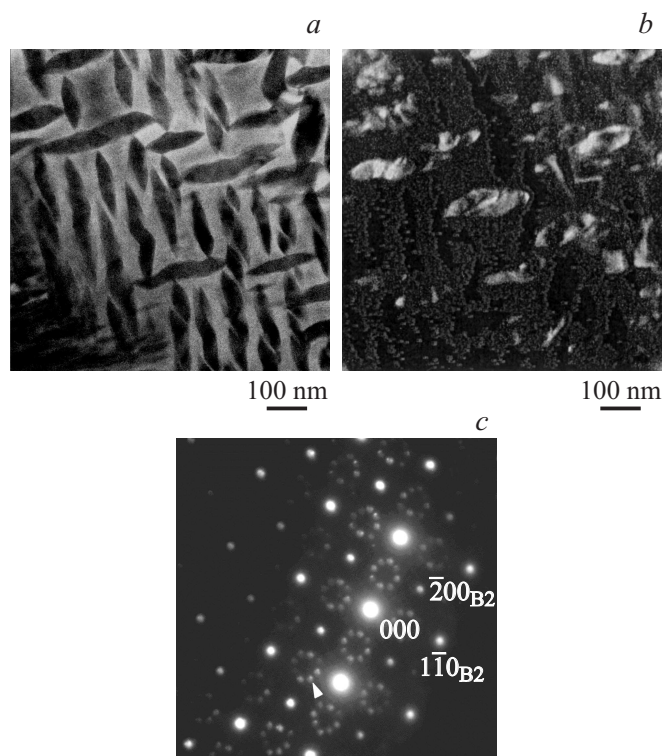
Поступило в Редакцию 24 февраля 2015 г.

На монокристаллах  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  (at.%) в исходном состоянии после роста, ориентированных вдоль направлений [001], [236], [223], исследовано влияние дисперсных частиц Н-фазы на развитие термоупругих мартенситных превращений В2–В19' под действием сжимающей нагрузки. Показано, что в монокристаллах  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$ , содержащих частицы Н-фазы размером от 125 до 150 nm (объемная доля  $\sim 30\%$ ), ориентационная зависимость критических напряжений образования мартенсита и величины сверхэластичности отсутствует. Полностью обратимые мартенситные превращения В2–В19' в монокристаллах  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  наблюдаются при внешних осевых напряжениях до 1700 МПа и температуре испытания до  $T_i \sim 373$  К.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке высокопрочных и высокотемпературных сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) для широкого применения в качестве функциональных материалов в автомобильной и авиакосмической промышленности. Одними из наиболее перспективных кандидатов являются тройные сплавы NiTiHf, испытывающие термоупругие мартенситные превращения (МП) В2–В19'. При легировании Hf от 10 до 30 at.% вместо Ti сплавов NiTi вблизи эквиатомного состава ( $C_{\text{Ni}} = 49.0 - 50.0$  at.%) температура  $M_s$  ( $M_s$  — температура начала МП В2–В19' при охлаждении) увеличивается до 525°C [1–3]. Однако низкие прочностные свойства В2-аустенита в таких сплавах приводят к деградации функциональных

свойств при развитии МП, что ограничивает область применения данных материалов. Предполагается, что при увеличении содержания Ni ( $C_{Ni} \geq 50.5 \text{ at.}\%$ ) в сплавах NiTiHf, как и в двойных сплавах TiNi [4], возможно достичь высокопрочного состояния (напряжения для начала пластического течения в аустените оказываются больше, чем  $G/100$ ,  $G$  — модуль сдвига [5]) за счет отклонения состава сплава от стехиометрического и дисперсионного твердения при выделении большой объемной доли ( $f > 7\text{--}8\%$ ) когерентных дисперсных частиц при старении. Для эффективного управления температурами МП В2–В19' и функциональными свойствами — сверхэластичностью (СЭ) и ЭПФ, необходимы исследования влияния микроструктуры состаренных сплавов NiTiHf на закономерности развития термоупругих МП В2–В19' при охлаждении/нагреве и под нагрузкой. Исходя из вышесказанного, в данной работе на монокристаллах сплава  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$  (at.%) в исходном состоянии, ориентированных вдоль направлений [001], [223] и [236], ставилась задача выяснить возможность наблюдения обратимых МП В2–В19' при высоких уровнях напряжений более 1000 МПа и исследовать ориентационную зависимость СЭ при деформации сжатием. Использование монокристаллов для исследования позволяет исключить преимущественное распределение дисперсных частиц вблизи границ зерен и изучить влияние ориентации кристалла на величину критических напряжений образования мартенсита, величину обратимой деформации, температурный интервал СЭ. К настоящему времени такие исследования выполнены на монокристаллах сплавов NiTiHf с содержанием Ni  $< 50.5 \text{ at.}\%$  [3], литературные данные по изучению ориентационной зависимости развития МП под нагрузкой на монокристаллах  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$  отсутствуют.

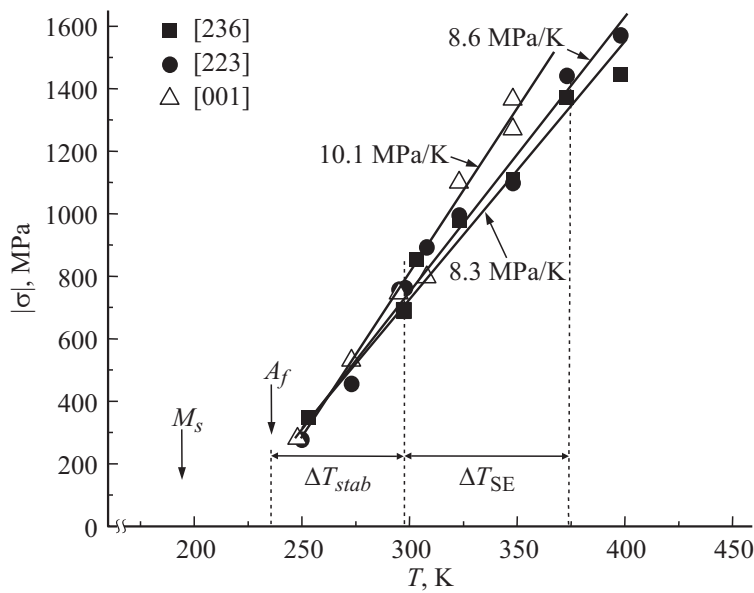
Монокристаллы из сплава номинального состава  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$  (at.%) выращивали методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Ориентацию образцов определяли на рентгеновском дифрактометре „Дрон-3“ с использованием  $Fe_{K\alpha}$  излучения. Образцы имели форму параллелепипеда размером  $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}$ . Микроструктуру монокристаллов изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2010 с ускоряющим напряжением 200 kV. Механические испытания проводили на электромеханической испытательной машине Instron 5969 со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ . Характеристические температуры МП В2–В19'  $M_s = 190(\pm 2) \text{ K}$  и  $A_f = 235(\pm 2) \text{ K}$  ( $A_f$  — температура конца обратного МП В19'–В2) определяли по температурной зависи-



**Рис. 1.** Микроструктура монокристаллов  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  в исходном состоянии после роста: *a* — светлопольное изображение; *b* — темнопольное изображение в рефлексе, отмеченном на *c* стрелкой; *c* — соответствующая картина микродифракции, ось зоны  $[001]_{\text{B}_2}$ .

мости электросопротивления. После роста полученные монокристаллы  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  содержат небольшую объемную долю  $< 5\%$  обогащенных по Hf и Ti дендритов и микронные частицы оксида Hf, как показало исследование на растровом электронном микроскопе Supra VP55, оснащенный EDAX-анализатором.

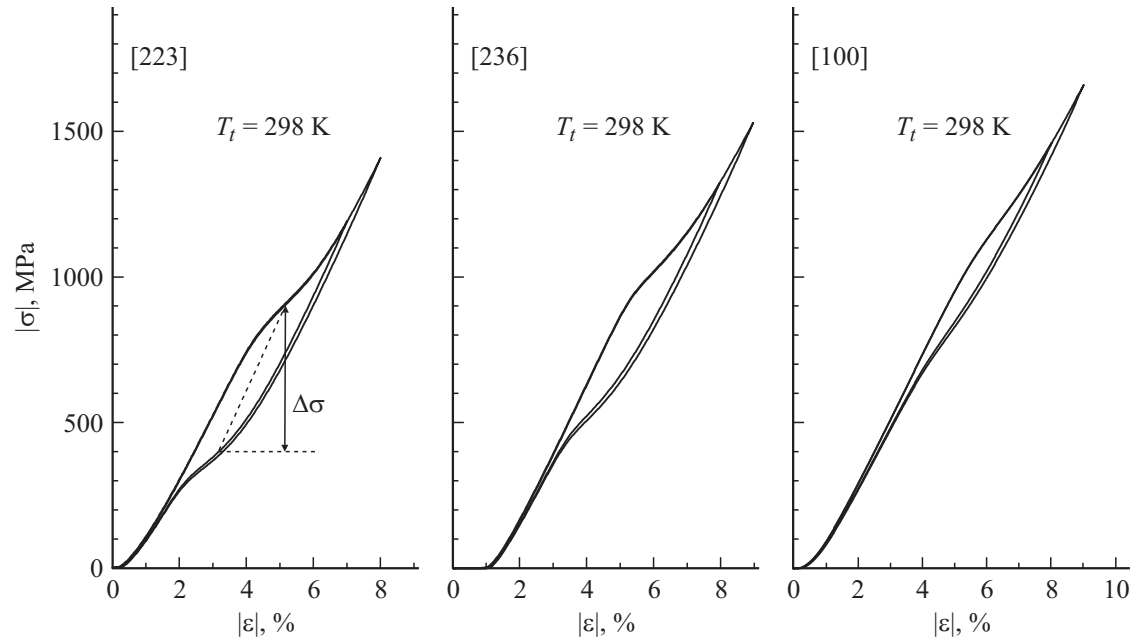
Установлено, что в исходном состоянии после роста монокристаллы сплава  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  содержат большую объемную долю



**Рис. 2.** Зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры для монокристаллов  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$ , ориентированных вдоль направлений [223], [236] и [001], при деформации сжатием;  $\Delta T_{stab}$  — температурный интервал стабилизации мартенсита напряжений;  $\Delta T_{SE}$  — температурный интервал СЭ.

до 30% частиц Н-фазы (рис. 1). Частицы Н-фазы  $\text{Ni}_{0.52}\text{Ti}_{0.19}\text{Hf}_{0.29}$  имеют гранецентрированную орторомбическую решетку с параметрами  $a = 1.264 \text{ nm}$ ,  $b = 0.882 \text{ nm}$ ,  $c = 2.608 \text{ nm}$  [6,7]. На микродифракционной картине видны характерные для частиц Н-фазы сателлиты от четырех кристаллографических вариантов частиц:  $1/4[210]_{B2}$  (2 варианта) и  $1/3[110]_{B2}$  (2 варианта). Частицы, выделяющиеся при охлаждении после роста монокристаллов  $\text{TiNiHf}$ , имеют следующие размеры: длина  $d = 125\text{--}150 \text{ nm}$ , толщина  $b = 30\text{--}40 \text{ nm}$  и межчастичное расстояние  $\lambda = 35\text{--}100 \text{ nm}$ .

Зависимость осевых критических напряжений образования мартенсита  $\sigma_{cr}$  от температуры испытания и примеры кривых „напряжение–сжатие“  $\sigma(\epsilon)$  в температурном интервале наблюдения СЭ  $\Delta T_{SE}$



**Рис. 3.** Кривые  $\sigma(\epsilon)$  при температуре испытания  $T_t = 298 \text{ K}$  для монокристаллов  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$ , ориентированных вдоль направлений [223], [236] и [001], деформация сжатием.

для монокристаллов TiNiHf, ориентированных вдоль направлений [236], [223] и [001], представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Критические напряжения, необходимые для начала МП B2–B19' при  $T > M_s$ , возрастают в соответствии с соотношением Клапейрона–Клаузиуса [4]

$$d\sigma_{cr}/dT = -\Delta S/\varepsilon_{tr}. \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_{tr}$  — деформация превращения,  $\Delta S$  — изменение энтропии при МП.

Ориентационная зависимость величины  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ , исходя из уравнения (1), определяется величиной деформации превращения  $\varepsilon_{tr}$ . Теоретические оценки максимального ресурса деформации решетки  $\varepsilon_{tr0}$  при МП B2–B19' (с учетом полного раздвойничивания кристаллов B19'-мартенсита) при деформации сжатием для однофазных кристаллов TiNiHf показывают, что в ориентациях [236] и [223] величины  $|\varepsilon_{tr0}|_{[236]} = 8.0\%$  и  $|\varepsilon_{tr0}|_{[223]} = 7.0\%$  значительно больше, чем ориентации в [001]  $|\varepsilon_{tr0}|_{[001]} = 1.0\%$  [3]. Поэтому, исходя из теоретических данных  $\varepsilon_{tr0}$  для кристаллов с ориентацией [001], величина  $\alpha_{[001]} = d\sigma_{cr}/dT$  должна быть в 7–8 раз больше по сравнению с кристаллами, ориентированными вдоль [236] и [223] направлений. Однако в отличие от однофазных монокристаллов и состаренных кристаллов с наноразмерными частицами  $d < 75$  nm сплавов TiNiHf [3] экспериментальные значения  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 8.3–10.1$  МПа/К близки для всех исследованных ориентаций в гетерофазных кристаллах Ni<sub>51.0</sub>Ti<sub>36.5</sub>Hf<sub>12.5</sub> (рис. 2). Вырождение ориентационной зависимости критических напряжений образования мартенсита обусловлено отсутствием ориентационной зависимости экспериментальных значений обратимой деформации при проявлении СЭ  $|\varepsilon_{SE}|$ . Максимальная величина СЭ, которая определялась по кривым  $\sigma(\varepsilon)$ , в кристаллах с ориентациями [223] и [236] составляет  $|\varepsilon_{SE}| = 1.4(\pm 0.3)\%$  и значительно меньше теоретических значений  $|\varepsilon_{tr}| = 7.0–8.0\%$ , в кристаллах с ориентацией [001] —  $|\varepsilon_{SE}| = 1.0(\pm 0.3)\%$ . Увеличение заданной деформации более  $|\varepsilon_{SE}|$  приводит к упругой деформации мартенсита напряжений, что сопровождается резким ростом осевых напряжений и не дает вклада в величину  $|\varepsilon_{SE}|$  (рис. 3). Полная обратимость термоупругих МП B2–B19' наблюдается при внешних осевых напряжениях до 1700 МПа. При более высоком уровне напряжений  $\sigma > 1700$  МПа развитие МП под нагрузкой сопровождается необратимой деформацией.

Температурный интервал СЭ также слабо зависит от ориентации кристаллов  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  и составляет  $\Delta T_{\text{SE}} \sim 75 \text{ K}$  (рис. 2). Развитие термоупругих МП во всех ориентациях протекает с высоким коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta = \delta\sigma/\delta\varepsilon = (12-15) \cdot 10^3 \text{ МПа}$ , величина механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  достигает 400–500 МПа (рис. 3).

В интервале температур  $A_f < T < A_f + 60 \text{ K}$  наблюдается стабилизация В19'-мартенсита напряжений и отсутствует обратимость термоупругих МП при снятии нагрузки, несмотря на то, что при  $T > A_f$  В19'-мартенсит является термодинамически нестабильным (рис. 2). Стабилизация мартенсита напряжений обусловлена высокой величиной диссипации энергии при развитии МП под нагрузкой, что проявляется в широком механическом гистерезисе  $\Delta\sigma$

$$\sigma_{cr}(T_{\text{SE1}}) = \sigma_{cr}(M_s) + (T_{\text{SE1}} - M_s)d\sigma_{cr}/dT > \Delta\sigma. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_{cr}(M_s)$  — критические напряжения при  $T = M_s$ ;  $T_{\text{SE1}}$  — температура начала СЭ, при которой наблюдается полная обратимость термоупругих МП при снятии нагрузки. Например, для кристаллов с ориентацией [223]  $\Delta\sigma \approx 500 \text{ МПа}$ , а  $\sigma_{cr}(A_f) < 300 \text{ МПа}$ . Поэтому наблюдается стабилизация мартенсита напряжений ( $\Delta T_{\text{stab}} = 60 \text{ K}$ ) и СЭ начинается при температурах выше  $A_f$ ,  $T_{\text{SE1}} = A_f + \Delta T_{\text{stab}}$  и  $\sigma_{cr}(T_{\text{SE1}}) > 500 \text{ МПа}$  (рис. 2 и 3).

Для объяснения малых значений обратимой деформации при проявлении СЭ и отсутствия ее ориентационной зависимости в гетерофазных кристаллах  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  с дисперсными частицами Н-фазы используются следующие подходы. Во-первых, это композиционный эффект, когда мартенситный переход имеет место в В2-матрице, а частицы Н-фазы не испытывают превращений

$$|\varepsilon_{ir}| = |\varepsilon_{ir0}|(1 - f). \quad (3)$$

Здесь  $|\varepsilon_{ir1}|$  — теоретически рассчитанная деформация превращения композита,  $f \sim 30\%$  — объемная доля частиц Н-фазы.

Оценки показывают, что максимальная теоретически рассчитанная величина обратимой деформации в кристаллах  $\text{TiNiHf}$  с дисперсными частицами составляет  $|\varepsilon_{ir1}|_{[236]} = 5.6\%$ ,  $|\varepsilon_{ir1}|_{[223]} = 4.9\%$ ,

$|\varepsilon_{tr1}|_{[001]} = 0.7\%$  и только этот фактор не может объяснить малые значения обратимой деформации и отсутствие ориентационной зависимости в исследуемых композитах. Во-вторых, если расстояние между дисперсными частицами Н-фазы  $\lambda$  меньше 60 nm, то в этих местах между частицами Н-фазы возможна стабилизация аустенита и МП В2–В19' не происходит. Ранее такой эффект подавления МП В2–В19' наблюдался в поликристаллах TiNi с размером зерна менее 60 nm [8]. В данной работе в нанокompозитах с частицами Н-фазы  $d > 100$  nm, в которых имеется распределение расстояния  $\lambda$  между частицами от 35 до 100 nm, полного превращения В2-аустенита в В19'-мартенсит не наблюдается. Области между частицами при  $\lambda < 60$  nm не испытывают превращения, что приводит к уменьшению общей обратимой деформации в кристалле TiNiHf с дисперсными частицами Н-фазы. В-третьих, в объемах В2-аустенита при  $\lambda > 60$  nm частицы Н-фазы различно ориентированы относительно внешних приложенных напряжений и могут выступать как места преимущественного зарождения мартенсита нескольких вариантов независимо от ориентации оси сжатия кристаллов. Вблизи поверхности раздела „частица–матрица“ за счет внутренних полей напряжений, возникающих из-за разности параметров решеток и различных модулей упругости частицы и матрицы, локально возникает вариант „неориентированного“ кристалла мартенсита, отличный от основного, который образуется под действием внешних напряжений в системах мартенситного сдвига с максимальным фактором Шмида [9]. Образование „неориентированного“ мартенсита и затруднение его раздвоения в гетерофазных монокристаллах является физической причиной вырождения ориентационной зависимости величины СЭ  $|\varepsilon_{SE}|$  и критических напряжений образования мартенсита  $\sigma_{cr}$ . Такой многовариантный характер развития МП в структурно-неоднородных материалах приводит к релаксации упругой энергии, увеличению рассеяния энергии при развитии превращения за счет вариации взаимодействия кристаллов мартенсита. Это проявляется в росте напряжений, необходимых для продолжения МП под нагрузкой, т.е. при высоких значениях  $\theta = \delta\sigma/\delta\varepsilon$ , широком механическом гистерезисе  $\Delta\sigma$  и ослаблении или полном вырождении ориентационной зависимости функциональных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-29-00012.



## Список литературы

- [1] Karaca H.E., Saghaian S.M., Basaran B., Bigelow G.S., Noebe R.D., Chumlyakov Y.I. // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 577–580.
- [2] Angst D., Thoma P., Kao M. // J. Physique IV. 1995. V. 5. P. C8747–752.
- [3] Saghaian S.M., Karaca H.E., Tobe H., Sourì M., Noebe R., Chumlyakov Y.I. // Acta Mater. 2015. V. 87. P. 128–141.
- [4] Otsuka K., Ren X. // Progress in Materials Science. 2005. V. 50. P. 511–678.
- [5] Zhu T., Li J. // Progress in Materials Science. 2010. V. 55. P. 710–757.
- [6] Santamarta R., Arroyave R., Pons J., Evirgen A., Karaman I., Karaca H.E., Noebe R.D. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 6191–6206.
- [7] Yang F., Coughlin D.R., Phillips P.J., Yang L., Devaraj A., Kovarik L., Noebe R.D., Mills M.J. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 3335–3346.
- [8] Waitz T., Kazykhanov V., Karnthaler H.P. // Acta Materialia. 2004. V. 52. P. 137–147.
- [9] Chumlyakov Yu., Kireeva I., Panchenko E., Kirillov V., Timofeeva E., Kretinina I., Danil'son Yu., Karaman I., Maier H., Cesari E. // Russian Physics J. 2012. V. 54. P. 937–950.