

05.4

## Влияние режима старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой на двусторонний эффект памяти формы в монокристаллах ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$

© А.Б. Тохметова, Н.Г. Ларченкова, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Томский государственный университет, Томск, Россия  
E-mail: aida-tx@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2020 г.

В окончательной редакции 27 марта 2020 г.

Принято к публикации 27 марта 2020 г.

На монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  исследовано влияние старения в мартенситном состоянии под нагрузкой (СМН) вдоль  $[110]_{B2}$ -направления на развитие термоупругих мартенситных превращений. Экспериментально установлен эффективный режим СМН ( $T = 423 \text{ K}$ ,  $1 \text{ h}$ ,  $\sigma = 450 \text{ MPa}$ ), способствующий стабилизации ориентированного мартенсита напряжений, наведению растягивающего двустороннего эффекта памяти формы величиной  $+9.0(\pm 0.3)\%$  вдоль  $[001]_{B2}$ -направления, перпендикулярного оси нагрузки  $[110]_{B2}$  при СМН. Максимальная работа, которую может совершить кристалл при проявлении двустороннего эффекта памяти формы, достигает  $W_{\text{max}} = 0.14 \text{ J/g}$  ( $1125 \text{ kJ/m}^3$ ).

**Ключевые слова:** монокристалл, мартенситное превращение, старение в мартенситном состоянии под нагрузкой, двусторонний эффект памяти формы.

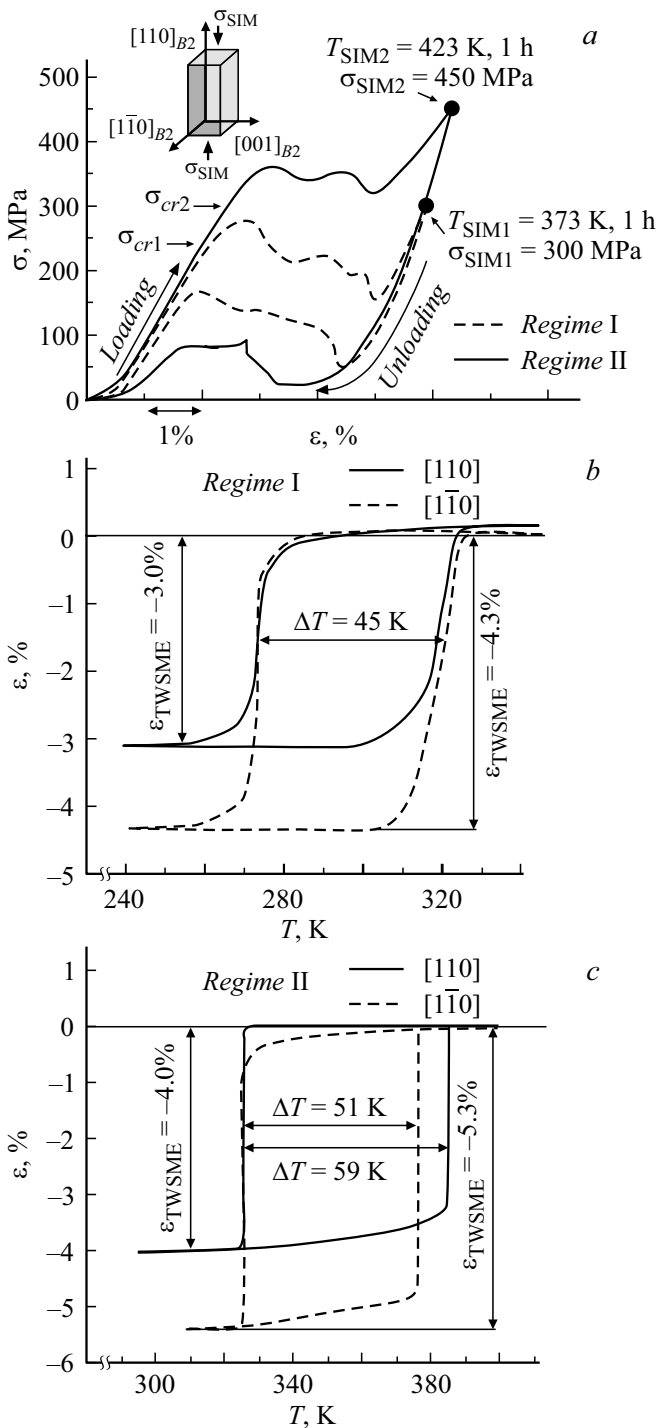
DOI: 10.21883/PJTF.2020.12.49530.18297

Монокристаллы сплавов  $\text{NiFeGaCo}$ , обладающие односторонним эффектом памяти формы с большими обратимыми деформациями (при растяжении до  $+13.5\%$ , при сжатии до  $-6.25\%$ ), высокотемпературной сверхэластичностью при  $T > 373 \text{ K}$ , высокой стабильностью функциональных свойств при циклических воздействиях, являются перспективными материалами для получения больших обратимых магнитоиндуцированных деформаций до  $10\%$  и широкого практического применения в качестве исполнительных элементов датчиков, актуаторов и демпфирующих устройств [1–3]. Повышение эффективности преобразования тепловой, механической и магнитной энергии в механическую работу и упрощение конструкций механизмов в данных материалах возможно за счет наведения двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ) (two-way shape memory effect, TWSME), при котором обратимое изменение размеров образца происходит посредством охлаждения-нагрева в свободном состоянии. Последние исследования, выполненные на монокристаллах  $\text{CoNiGa(Al)}$  и  $\text{NiFeGaCo}$ , показали, что одним из способов управления характеристиками термоупругих мартенситных превращений (МП) и наведения ДЭПФ является старение в мартенситном состоянии под нагрузкой (СМН, stress-induced martensite aging, SIM-aging) [4–6]. Физической причиной наведения ДЭПФ является стабилизация ориентированного варианта мартенсита при СМН. Экспериментально показано, что за счет выбора режима СМН (кристаллографической ориентации, величины нагрузки, температуры, продолжительности) можно наводить сжимающий или растягивающий ДЭПФ, управлять величиной термического гистерезиса, обратимой деформации и контроли-

ровать температуры МП [4–7]. Поэтому необходимы систематические исследования влияния режима СМН на характеристики ДЭПФ в монокристаллах сплавов Гейслера. Исходя из отмеченного выше целью настоящей работы является исследование влияния режима СМН для наблюдения максимальной обратимой деформации при проявлении ДЭПФ на монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ .

Монокристаллы  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  были выращены методом Бриджмена в атмосфере инертного газа и в дальнейшем подвергались отжигу при  $1448 \text{ K}$  в течение  $1 \text{ h}$  с последующей закалкой в воду. Температуры начала ( $M_s$ ) и конца ( $M_f$ ) прямого МП из высокотемпературной  $B2$ -фазы в тетрагональный  $L1_0$ -мартенсит при охлаждении и температуры обратного перехода  $L1_0 \rightarrow B2$  (соответственно  $A_s$  и  $A_f$ ) при нагреве определялись для закаленных кристаллов по зависимости электросопротивления от температуры, а после СМН по кривым  $\varepsilon(T)$  в циклах нагрев-охлаждение в свободном состоянии.

СМН, которое заключается в выдержке в течение определенного времени в мартенситном состоянии под нагрузкой при фиксированной температуре в условиях сверхэластичности, проводилось на электромеханической установке Instron 5969. Как показано на сплавах  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ ,  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ , СМН вдоль  $[110]_{B2}$ -направления в частично или полностью раздвоенном мартенсите позволяет стабилизировать вариант мартенсита, который вдоль перпендикулярного  $[001]_{B2}$ -направления может проявлять обратимую растягивающую деформацию с теоретическим ресурсом до  $+13.5\%$  [5,6]. Поэтому образцы имели форму параллелепипеда размером  $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}$  с ориентацией ребер



**Рис. 1.** Диаграммы деформирования при СМН в режимах I и II (a) и ДЭПФ вдоль  $\langle 110 \rangle_{B2}$ -направлений после СМН в режимах I (b) и II (c) в монокристаллах сплава Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub>.

вдоль  $[001]_{B2}$ -,  $[\bar{1}\bar{1}0]_{B2}$ - и  $[110]_{B2}$ -направлений B2-фазы. СМН проводилось под нагрузкой вдоль  $[110]_{B2}$ -направления. Для измерения ДЭПФ была использована специально сконструированная установка ИМРС-1, которая позволяет определять изменение размеров образца в циклах охлаждение-нагрев в свободном состоя-

нии ( $|\sigma| < 1\text{ MPa}$ ) и при постоянном напряжении (погрешность измерений деформации превращения равна  $\epsilon = \pm 0.3\%$ ).

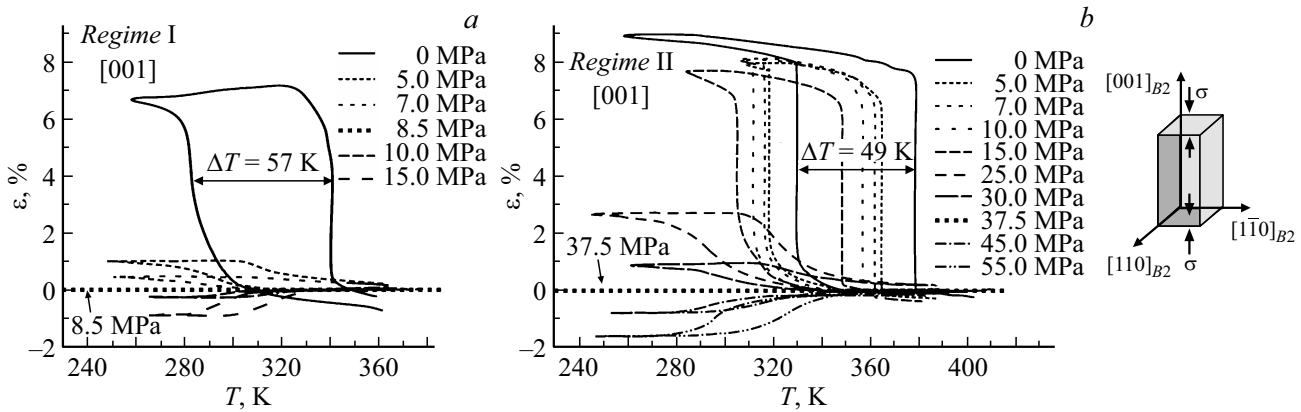
Оптимизация режима СМН за счет выбора температуры и уровня напряжений базируется на следующих принципах. С одной стороны, необходимо, чтобы при СМН происходила химическая стабилизация мартенсита напряжений, обусловленная перераспределением ближнего порядка точечных дефектов и атомов разного сорта в соответствии с симметрией кристаллов мартенсита [8,9]. Увеличить эффективность таких диффузионных процессов при СМН можно посредством повышения температуры, приложенного напряжения и времени старения. С другой стороны, выбранный режим СМН не должен приводить к значительной механической стабилизации мартенсита за счет закрепления дефектами (точечные дефекты, дислокации) двойниковых и межфазных границ в мартенсите, что способствует снижению подвижности межфазных границ, накоплению необратимой деформации и деградации функциональных свойств. Поэтому СМН необходимо проводить в условиях полной обратимой деформации при сверхэластичности при напряжениях, достаточных для того, чтобы произошла химическая стабилизация мартенсита без появления значительной остаточной деформации. Условие для наблюдения ДЭПФ после СМН заключается в том, что напряжения старения  $\sigma_{SIM}$ , при которых образец находится полностью в мартенсите, должны быть больше критических напряжений образования мартенсита (critical strain)  $\sigma_{cr}$ . После СМН при  $T = 373\text{ K}$  в течение 1 h под нагрузкой  $\sigma = 200\text{ MPa}$  эффекта стабилизации мартенсита не наблюдалось [10]. Таким образом, в настоящей работе для кристаллов Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub> было изучено влияние следующих режимов СМН:

- выдержка в мартенситном состоянии при  $T_{SIM1} = 373\text{ K}$  в течение 1 h под нагрузкой  $\sigma_{SIM1} = 300\text{ MPa}$  (режим I);
- выдержка в мартенситном состоянии при  $T_{SIM2} = 423\text{ K}$  в течение 1 h под нагрузкой  $\sigma_{SIM2} = 450\text{ MPa}$  (режим II).

На рис. 1, a представлены кривые напряжение-деформация ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) в процессе СМН. Показано, что при развитии МП под нагрузкой как при  $T_{SIM1} = 373\text{ K}$ , так и при  $T_{SIM2} = 423\text{ K}$  на кривых  $\sigma$ - $\epsilon$  наблюдаются сбросы напряжений, что характерно для развития B2-L1<sub>0</sub> МП под нагрузкой  $[110]_{B2}$ -направления при образовании сдвойникового варианта мартенсита (correspondent variant pair (CVP) strain) ( $\epsilon_{CVP} = 3.2\%$ ) и его последующего раздвойникования (detwinning strain) ( $\epsilon_{derw} = 3.0\%$ ) [11,12]. Экспериментально показано, что, во-первых, при СМН (режимы I и II) необратимая деформация в цикле не превышает 0.5%. Во-вторых,  $\sigma_{SIM1} = 300\text{ MPa}$  и  $\sigma_{SIM2} = 450\text{ MPa}$  превышают значения критических напряжений образования мартенсита  $\sigma_{cr1}$  и  $\sigma_{cr2}$  на 47 и 135 MPa соответственно. В-третьих, об эффективности стабилизации мартенсита может свидетельствовать увеличение механического гистерезиса

Характеристические температуры мартенситных превращений в монокристаллах сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ : исходных (закаленных) и после СМН

Состояние	$M_s$ , K ( $\pm 2$ K)	$A_f$ , K ( $\pm 2$ K)	$T_0$ , K ( $\pm 2$ K)	$\epsilon_{TWSE}^{1\bar{1}0}$ , %	$\epsilon_{TWSE}^{001}$ , %	$\Delta_1$ , K ( $\pm 2$ K)	$\Delta_2$ , K ( $\pm 2$ K)	$W_{max}$ , J/g
Закаленное	295	306	300	—	—	—	—	—
СМН, режим I	275	319	297	-4.3	+7.0	$\sim 16$	$\sim 13$	0.004
СМН, режим II	330	379	354	-5.3	+9.0	$\rightarrow 0$	$\rightarrow 0$	0.14



**Рис. 2.** Кривые  $\epsilon(T)$  в циклах охлаждение-нагрев в свободном состоянии  $\sigma_{opp} = 0$ , демонстрирующие растягивающий ДЭПФ вдоль  $[001]_{B2}$ -направления, и при внешних противодействующих сжимающих напряжениях вдоль  $[001]_{B2}$ -направления  $\sigma_{opp} = 5-55$  МПа в монокристаллах сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  после СМН в режимах I (a) и II (b).

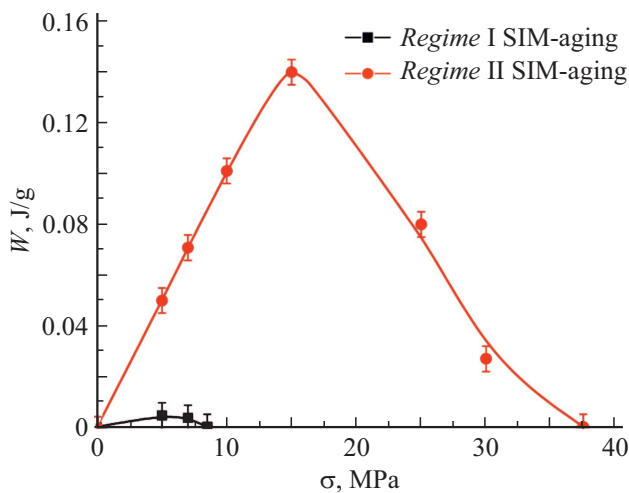
от  $\Delta\sigma_0$  до  $\Delta\sigma_{SIM}$  в процессе СМН ( $\Delta\sigma_{SIM}/\Delta\sigma_0$ ). Отношение  $\Delta\sigma_{SIM1}/\Delta\sigma_0 = 2$  после СМН в режиме I, тогда как в режиме II  $\Delta\sigma_{SIM2}/\Delta\sigma_0 = 3.7$ .

На рис. 1, b, c и 2 представлены кривые ДЭПФ вдоль  $[110]_{B2}$ -,  $[1\bar{1}0]_{B2}$ - и  $[001]_{B2}$ -направлений после проведения СМН в режимах I и II. Экспериментально показано, что вдоль  $[110]_{B2}$ - и  $[1\bar{1}0]_{B2}$ -направлений кристаллы после СМН в режиме II испытывают сжимающий ДЭПФ с величиной обратимой деформации до  $-5.3\%$ . Это близко к теоретической величине деформации превращения с учетом раздвойнивания  $L1_0$ -мартенсита  $\epsilon_{CVP+detw} = -6.2\%$ . Величина ДЭПФ вдоль  $[110]_{B2}$ - и  $[1\bar{1}0]_{B2}$ -направлений после СМН в режиме I на  $1.0\%$  меньше, чем после СМН в режиме II (см. рис. 1, b, c и таблицу).

Температура равновесия фаз  $T_0 = (M_s + A_f)/2$  после режима I практически не изменилась (см. таблицу), что свидетельствует о слабом эффекте химической стабилизации мартенсита [4,7]. СМН в режиме II приводит к узкому температурному интервалу развития МП  $\Delta_1 = \Delta_2 \rightarrow 0$  K ( $\Delta_1 = M_s - M_f$ ,  $\Delta_2 = A_f - A_s$ ), росту температур начала и конца прямого и обратного МП и соответственно увеличению  $T_0$  на 54 K по сравнению со случаем закаленных кристаллов, что указывает на снижение свободной энергии Гиббса ориентированного варианта мартенсита и эффективный процесс стабилизации мартенсита [4,7].

Максимальная величина ДЭПФ имеет место вдоль  $[001]_{B2}$ -направления, перпендикулярного направлению старения, где наблюдается растягивающая деформация при реализации ДЭПФ до  $+7.0\%$  после СМН в режиме I и  $+9.0\%$  после СМН в режиме II (см. рис. 2, a, b и таблицу). ДЭПФ величиной  $+9.0\%$  наблюдался ранее после СМН на монокристаллах  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$  [6]. Различие сплавов  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  состоит в том, что в  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  температура Кюри  $T_c = 405$  K  $> M_s$ , тогда как в  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$   $T_c \approx M_s = 360$  K [13]. Таким образом, показано, что различие химического состава и значений  $T_c$  не оказывает влияния на характер превращения и величину проявления ДЭПФ после СМН в монокристаллах сплавов NiFeGaCo. Экспериментально полученная величина ДЭПФ после СМН в режимах I и II меньше теоретических значений деформации  $B2 - L1_0$  МП вдоль  $[001]_{B2}$ -направления ( $+13.5\%$ ). Это может быть связано, во-первых, с образованием и стабилизацией нескольких вариантов мартенсита вблизи концов образца, а во-вторых, с неполным раздвойниванием кристаллов  $L1_0$ -мартенсита под сжимающей нагрузкой при СМН.

Работу, которую может совершать материал при проявлении ДЭПФ, можно оценить по формуле  $|W| = |\sigma_{opp}\epsilon|/\rho$  [14], где  $\sigma_{opp}$  — противодействующие изменению размера образца напряжения;  $\epsilon$  — обратимая деформация при данных  $\sigma_{opp}$ ;  $\rho = 7.81$  g/cm<sup>3</sup> — плотность сплава. На рис. 2, a показано, что по-



**Рис. 3.** Изменение работы, которую совершает материал при проявлении ДЭПФ вдоль  $[001]_{B2}$ -направления под действием противодействующих изменению размеров кристалла напряжений, после СМН в режимах I и II в монокристаллах сплава  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ .

сле СМН в режиме I под действием сжимающих  $\sigma_{opp} = 8.5$  МПа обратимая деформация в циклах охлаждение-нагрев вдоль  $[001]_{B2}$ -направления полностью подавляется. После режима II это значение достигает  $|\sigma_{opp}| = 37.5$  МПа (рис. 2, b). Кристалл после СМН в режиме I демонстрирует работу с максимальной величиной  $W_{max1} = 0.004$  J/g (см. рис. 3 и таблицу), тогда как после СМН в режиме II максимальная работа, совершаемая материалом при проявлении ДЭПФ, достигает  $W_{max2} = 0.14$  J/g ( $1125$  kJ/m<sup>3</sup>).

Таким образом, показано, что повышение температуры (от 373 до 423 К) и напряжений (от 300 до 450 МПа) старения в мартенситном состоянии вдоль  $[110]_{B2}$ -направления в монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  приводит к увеличению обратимой деформации при ДЭПФ до +9.0% вдоль  $[001]_{B2}$ -направления, уменьшению температурных интервалов развития МП, взрывоподобному превращению  $\Delta_1 = \Delta_2 \rightarrow 0$ , сдвигу характеристических температур МП в область высоких температур. После СМН в режиме II при проявлении ДЭПФ исследуемые кристаллы способны совершать значительную работу до  $W_{max2} = 0.14$  J/g ( $1125$  kJ/m<sup>3</sup>), сравнимую со значениями работы  $W_{max} = 0.19$  J/g, полученными при близком режиме СМН в монокристаллах  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  [5] и  $W_{max} = 0.12$  J/g в высокопрочных монокристаллах  $Ni_{24.5}Ti_{50.5}Pd_{25}$ , в которых ДЭПФ наводился за счет тренировки в циклах охлаждение-нагрев под нагрузкой [14].

### Финансирование работы

В работе использованы результаты, полученные в ходе выполнения проекта в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Morito H., Oikawa K., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. 372–375.
- [2] Panchenko E., Chumlyakov Y., Maier H.J., Timofeeva E., Karaman I. // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 2458–2463.
- [3] Larchenkova N.G., Panchenko E.Yu., Timofeeva E.E., Tagiltsev A.I., Chumlyakov Yu.I. // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 2051. P. 020166.
- [4] Niendorf T., Krooß P., Somsen C., Eggeler G., Chumlyakov Yu.I., Maier H.J. // *Acta Mater.* 2015. V. 89. P. 298–304.
- [5] Panchenko E., Eftifeeva A., Chumlyakov Y., Gerstein G., Maier H.J. // *Scripta Mater.* 2018. V. 150. P. 18–21.
- [6] Panchenko E., Timofeeva E., Eftifeeva A., Osipovich K., Surikov N., Chumlyakov Y., Gerstein G., Maier H.J. // *Scripta Mater.* 2019. V. 162. P. 387–390.
- [7] Panchenko E.Yu., Timofeeva E.E., Chumlyakov Yu.I., Osipovich K.S., Tagiltsev A.I., Gerstein G., Maier H.J. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 746. P. 448–455.
- [8] Otsuka K., Ren X. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V. 312. P. 207–218.
- [9] Kadletz P., Krooß P., Chumlyakov Yu., Gutmann M., Schmahl W., Maier H.J., Niendorf T. // *Mater. Lett.* 2015. V. 159. P. 16–19.
- [10] Tokhmetova A.B., Larchenkova N.G., Panchenko E.Yu., Timofeeva E.E., Surikov N.Yu., Chumlyakov Yu.I. // *Mater. Res. Proc.* 2018. V. 9. P. 48–52.
- [11] Zhao D., Xiao F., Nie Z., Cong D., Sun W., Liu J. // *Scripta Mater.* 2018. V. 149. P. 6–10.
- [12] Николаев В.И., Солдатов А.В., Тимашов Р.Б., Крымов В.М. // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 4. В. 3. С. 3–5.
- [13] Morito H., Fujita A., Oikawa K., Fukamichi K., Kainuma R., Kanomata T., Ishida K. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. P. 076001.
- [14] Atli K.C., Karaman I., Noebe R.D., Bigelow G., Gaydos D. // *Smart Mater. Struct.* 2015. V. 24. P. 125023.