

06

Влияние ориентации на сверхэластичность в монокристаллах Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr с отрицательной температурной зависимостью напряжений начала превращения

© Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, З.В. Победенная, Л.П. Яковлева, И.В. Куксгаузен, Д.А. Куксгаузен

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Поступило в Редакцию 13 июня 2024 г.

В окончательной редакции 30 июля 2024 г.

Принято к публикации 30 июля 2024 г.

В закаленных монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr (at. %), ориентированных вдоль направлений $[111]$, $[123]$ и $[011]$, обнаружена отрицательная температурная зависимость напряжений начала мартенситного превращения ОЦК–ГЦК (σ_{Ms}) при сжатии в температурных интервалах 203–(275–300) К и 325–(425–475) К. В температурном интервале (425–475)–573 К наблюдается положительная зависимость $\sigma_{Ms}(T)$. Эффект сверхэластичности обнаружен в ориентациях $[011]$ и $[123]$ в температурном интервале 203–573 К, тогда как в ориентации $[111]$ он отсутствует.

Ключевые слова: монокристаллы сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr, термоупругое мартенситное превращение, сверхэластичность, наноразмерные частицы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59512.20020

Уникальные функциональные свойства — эффект памяти формы и сверхэластичность (СЭ) — связаны с развитием под нагрузкой термоупругих мартенситных превращений (МП) [1,2]. Сплавы Ti–Ni, Fe–Ni–Co–Al–X ($X = \text{Ta, Nb, Ti}$) и другие сплавы [1–10] характеризуются положительной температурной зависимостью напряжений начала МП $\sigma_{Ms}(T)$, которая описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{d\sigma_{Ms}(T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_0} = \alpha. \quad (1)$$

Здесь ΔH , ΔS — изменение энтальпии и энтропии на единицу объема при МП соответственно, T_0 — температура равновесия фаз, ε_0 — деформация превращения [1,2]. В последнее время в сплавах Fe–Mn–Al–Ni–X ($X = \text{C, Ti, Mo, Cr}$) установлено, что величина α уменьшается до 0.5 МПа/К, а при легировании хромом с концентрацией C_{Cr} более 5 at.% величина α равна нулю или даже имеет отрицательное значение [3–11]. Такая необычная температурная зависимость $\sigma_{Ms}(T)$, когда напряжения σ_{Ms} для начала МП уменьшаются с ростом температуры испытания, связывается с развитием в этих сплавах с $C_{Cr} \geq 5$ at.% магнитных превращений в высокотемпературной фазе и мартенсите [3,4,11].

В настоящей работе на монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr (at.%) ставилась задача исследовать влияние ориентации кристаллов на температурный интервал проявления эффекта СЭ, максимальную величину СЭ и температурную зависимость $\sigma_{Ms}(T)$ при сжатии. Для исследования были выбраны ориентации $[111]$, $[123]$ и $[011]$, в которых значение ε_0 при сжатии для монокристаллов сплава Fe–Mn–Al–Ni–Cr

с концентрацией хрома $C_{Cr} = 5–7$ at.% различно: $\varepsilon_0([111]) = 2\%$, $\varepsilon_0([011]) = 6\%$, $\varepsilon_0([123]) = 8.5\%$ [3,4].

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена из заготовок, которые выплавляли в печи сопротивления. Для однородного распределения элементов по слитку проводили пятикратный переплав слитков в среде аргона. Химический состав полученных кристаллов определяли на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA3 с системой энергодисперсионного микроанализа AztecLive Lite Xplore 30 с точностью определения химического состава элементов 0.03–0.05 at.%. Установлено, что в кристаллах содержится: Fe — 43 at.%, Mn — 32.7 at.%, Al — 11.2 at.%, Ni — 7.1 at.%, Cr — 6 at.%. Ориентацию кристаллов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-3. Образцы для сжатия размером $6 \times 3 \times 3$ mm вырезали на электроискровом станке Арта-3. Гомогенизацию образцов при 1493 К в течение 4 h, а затем при 1523 К в течение 2 h проводили в среде гелия с последующей закалкой в воду. Напряжения начала МП ОЦК–ГЦК, температурный интервал проявления эффекта СЭ, максимальную величину СЭ при сжатии исследовали на испытательной машине Instron 5969 при скорости деформации $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Монокристаллы сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr после закалки представляют собой двухфазную структуру, состоящую из ОЦК-матрицы и частиц β -фазы с упорядоченной по типу В2 структурой диаметром 10–15 nm [3,4,11].

Результаты исследования температурного интервала проявления эффекта СЭ в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии при заданной деформации 1–1.5% в цикле нагрузка–разгрузка представлены на рис. 1. Видно, что эффект СЭ имеет место в монокристаллах с осью сжатия $[011]$ и $[123]$

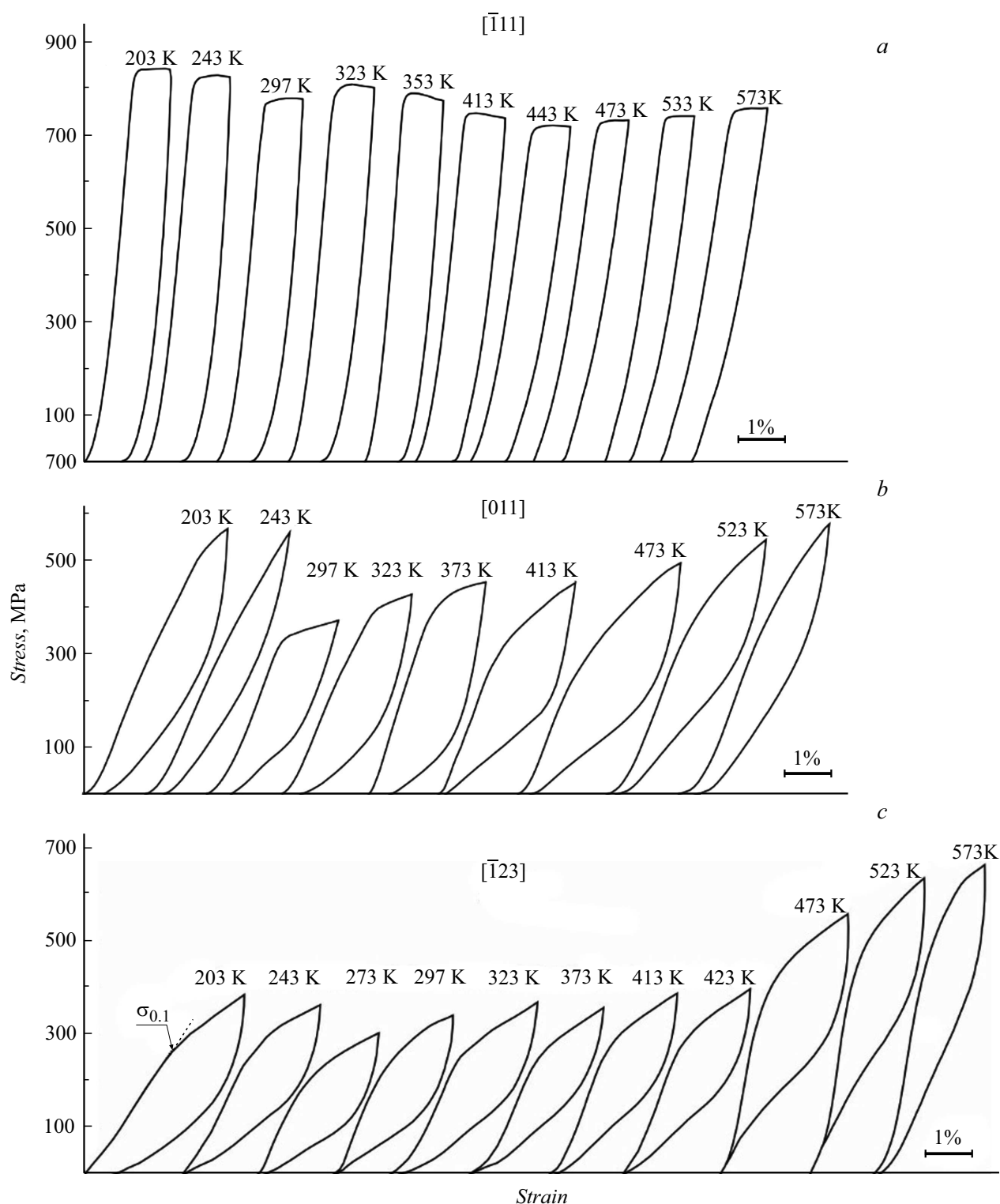


Рис. 1. Температурный интервал проявления эффекта сверхэластичности в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии. *a* — ориентация $[111]$, *b* — $[011]$, *c* — $[123]$.

в температурном интервале 203–573 K и отсутствует в монокристаллах с осью сжатия $[111]$. Монокристаллы с осью сжатия $[011]$ и $[123]$ являются кристаллами с высокотемпературным эффектом СЭ, так как в них эффект СЭ наблюдается при температурах выше 373 K.

В ориентации $[011]$ максимальная величина СЭ составляла 2.8% при общей заданной деформации 3.5% в цикле нагрузка-разгрузка, а в ориентации $[123]$ достигала 3.9% при деформации 4.3% в цикле нагрузка-разгрузка (рис. 2).

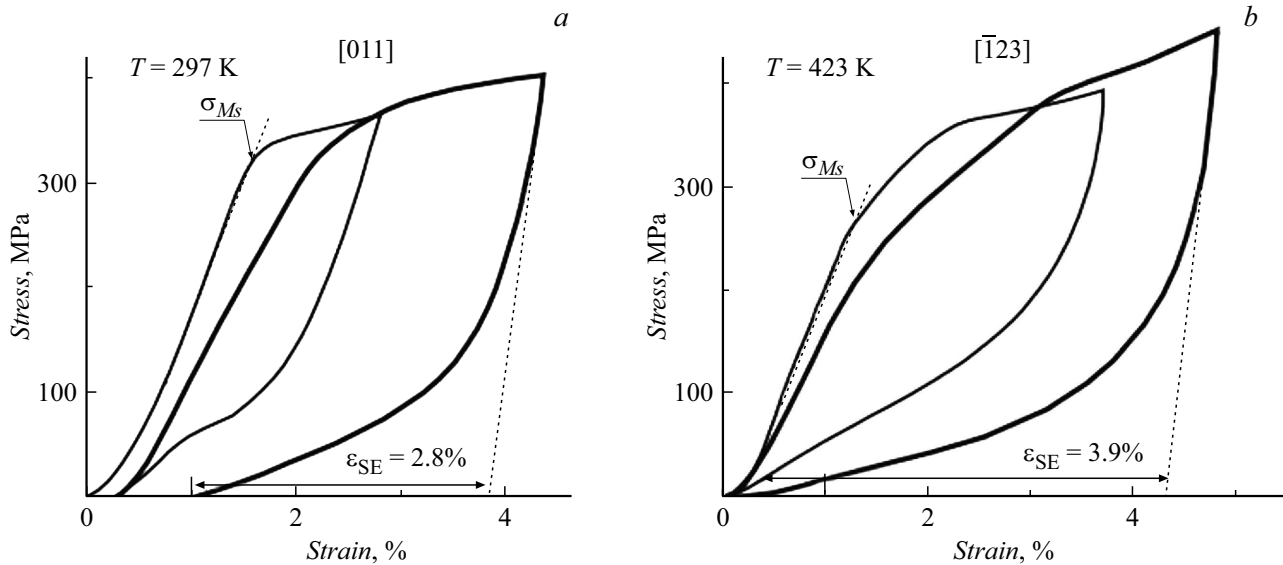


Рис. 2. Максимальная величина эффекта сверхэластичности в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии. *a* — ориентация [011], *b* — [123].

На рис. 3 представлены температурные зависимости напряжений начала МП ОЦК–ГЦК $\sigma_{Ms}(T)$ в температурном интервале от 203 до 573 К при сжатии. Анализ температурной зависимости $\sigma_{Ms}(T)$ показывает, что, во-первых, наблюдается сильная ориентационная зависимость напряжений σ_{Ms} . Так, например, при $T = 243$ К $\sigma_{Ms}([111]) = 800$ МПа, $\sigma_{Ms}([011]) = 400$ МПа и $\sigma_{Ms}([123]) = 250$ МПа. Согласно соотношению (1), напряжения σ_{Ms} должны зависеть от деформации превращения ε_0 , так как величина α пропорциональна

$1/\varepsilon_0$. Действительно, теоретические значения деформации превращения

$$\varepsilon_0([111]) = 2\% < \varepsilon_0([011]) = 6\% < \varepsilon_0([123]) = 8.5\%.$$

Это в соответствии с соотношением (1) объясняет, почему $\sigma_{Ms}([111]) > \sigma_{Ms}([011]) > \sigma_{Ms}([123])$ [1–5]. Монокристаллы с осью сжатия [111] имеют во всем исследованном температурном интервале наибольшие напряжения σ_{Ms} , которые в 1.5–2.5 раза превышают напряжения σ_{Ms} в ориентациях [011] и [123]. Предполагается, что высокие напряжения σ_{Ms} в ориентации [111] оказываются близкими к напряжениям пластического течения высокотемпературной фазы. Следовательно, развитие МП в монокристаллах этой ориентации сопровождается образованием дефектов, что приводит к значительному увеличению рассеянной энергии ΔG_{diss} , уменьшению запасенной упругой энергии ΔG_{el} при МП и, как следствие этого, подавлению эффекта СЭ [1,2].

Во-вторых, зависимость $\sigma_{Ms}(T)$ имеет немонотонный характер и состоит из четырех температурных интервалов с разной величиной α . В интервале 203–(275–300) К (интервал I) напряжения σ_{Ms} уменьшаются с ростом температуры, и величина α имеет отрицательный знак: $\alpha = -0.28$ МПа/К в ориентации [111], $\alpha = -0.98$ МПа/К в ориентации [011] и $\alpha = -0.56$ МПа/К в ориентации [123]. Интервал (275–300)–325 К (интервал II) характеризуется ростом напряжений σ_{Ms} с увеличением температуры, и величина α имеет положительный знак: $\alpha = +0.29$ МПа/К в ориентации [111], $\alpha = +1.21$ МПа/К в ориентации [023] и $\alpha = +0.68$ МПа/К ориентации [123]. В интервале 325–(425–475) К (интервал III) напряжения σ_{Ms} либо остаются неизменными, либо уменьшаются с ростом температуры, и величина α становится равной нулю или

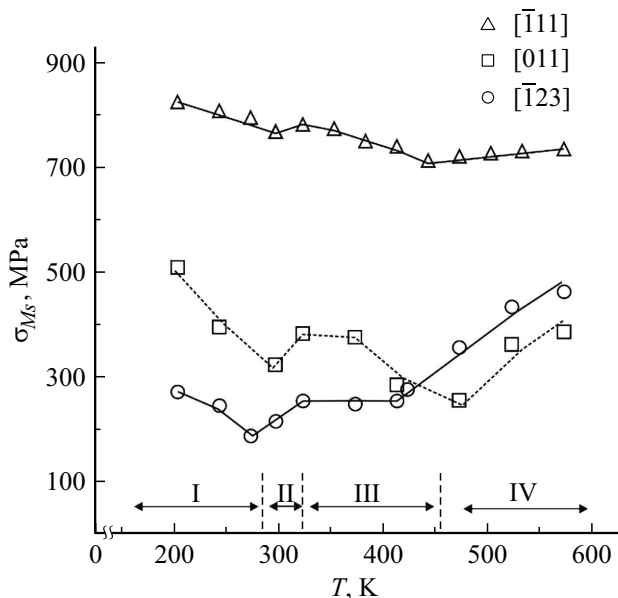


Рис. 3. Температурная и ориентационная зависимость напряжений начала мартенситного превращения ОЦК–ГЦК в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии. Римскими цифрами отмечены температурные интервалы.

вновь имеет отрицательное значение: $\alpha = -0.28$ МПа/К в ориентации $[111]$, $\alpha = -0.62$ МПа/К в ориентации $[011]$ и $\alpha = 0$ МПа/К в ориентации $[123]$. Интервал $(425-475)-573$ К (интервал IV), как и температурный интервал II, характеризуется ростом напряжений σ_{Ms} с увеличением температуры, и величина α имеет положительный знак: $\alpha = +0.08$ МПа/К в ориентации $[111]$, $\alpha = +0.72$ МПа/К в ориентации $[011]$ и $\alpha = +0.66$ МПа/К в ориентации $[123]$. Ранее аналогичная немонотонная зависимость $\sigma_{Ms}(T)$ наблюдалась в работах [1,2,11].

Итак, во всех исследованных ориентациях температурные интервалы I и III имеют отрицательную температурную зависимость $\sigma_{Ms}(T)$ и отрицательное значение величины α [3,4]. Следовательно, согласно соотношению (1), изменение энтропии ΔS при МП ОЦК–ГЦК в этих температурных интервалах имеет положительное значение [1–4]. Такое необычное поведение, а именно уменьшение напряжений σ_{Ms} с ростом температуры испытания, связано с влиянием магнитных превращений на величину ΔS и температурную зависимость $\Delta S(T)$ [2–4,11].

Таким образом, на монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr (at. %), ориентированных для сжатия вдоль направлений $[111]$, $[123]$ и $[011]$, впервые показано, что напряжения σ_{Ms} начала МП ОЦК–ГЦК и проявление эффекта СЭ зависят от ориентации кристалла. В монокристаллах с осью сжатия $[123]$ и $[011]$ эффект СЭ наблюдается в широком температурном интервале от 203 до 573 К, и они являются кристаллами с высокотемпературным эффектом СЭ. В монокристаллах с осью сжатия $[111]$ эффект СЭ не обнаружен. В исследованных монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr температурная зависимость $\sigma_{Ms}(T)$ имеет немонотонный характер: в температурных интервалах при $T = 203-(275-300)$ и $325-(425-475)$ К напряжения σ_{Ms} уменьшаются с ростом температуры, и величина α имеет отрицательный знак.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-19-00017.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Otsuka, X. Ren, Prog. Mater. Sci., **50** (5), 511 (2005). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- [2] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape memory materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [3] J. Xia, Y. Noguchi, X. Xu, T. Odaira, Y. Kimura, M. Nagasako, T. Omori, R. Kainuma, Science, **369**, 855 (2020). DOI: 10.1126/science.abc1590
- [4] J. Xia, T. Hoshi, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma, Shap. Mem. Superelasticity, **7**, 402 (2021). DOI: 10.1007/s40830-021-00349-8
- [5] T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Science, **333**, 68 (2011). DOI: 10.1126/science.1202232
- [6] P. La Roca, A. Baruj, M. Sade, Shap. Mem. Superelasticity, **3**, 37 (2017). DOI: 10.1007/s40830-016-0097-5
- [7] L.W. Tseng, J. Ma, S.J. Wang, I. Karaman, Y.I. Chumlyakov, Scripta Mater., **116**, 147 (2016). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.01.032
- [8] C. Zhang, C. Zhu, S. Shin, K. Vecchio, J. Alloys Compd., **768**, 277 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.221
- [9] L.W. Tseng, J. Ma, S.J. Wang, I. Karaman, M. Kaya, Z.P. Luo, Y.I. Chumlyakov, Acta Mater., **89**, 374 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.009
- [10] J.M. Vallejos, M.F. Giordana, C.E. Sobrero, J.A. Malarria, Acta Mater., **179**, 25 (2020). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.038
- [11] Yu.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, Z.V. Pobedennaya, I.V. Kuksgauzen, D.A. Kuksgauzen, Mater. Lett., **367**, 136667 (2024). DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136667