

05.1;05.3

## Влияние ориентации на высокотемпературную сверхэластичность в монокристаллах $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$

© И.В. Киреева, З.В. Победенная, Ю.И. Чумляков,  
J. Pons, E. Cesari, I. Karaman

ОСП „Сибирский физико-технический институт  
Томского госуниверситета“ Томск, Россия  
E-mail: i.v.kireeva@mail.ru  
Universitat de les Illes Balears, Departament de Fisica,  
E-07122 Palma de Mallorca, Spain  
Department of Mechanical Engineering, Texas A&M University,  
College Station, TX 77843, USA

Поступило в Редакцию 25 июля 2008 г.

Представлены результаты исследования температурного интервала сверхэластичности (СЭ)  $\Delta T_{SE}$  в монокристаллах [001],  $[\bar{1}23]$ ,  $[\bar{1}24]$  сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  (at.%) при деформации сжатием. Показано, что  $\Delta T_{SE}$  в монокристаллах [001] равен 441 К и обратимые  $\text{B2-L1}_0$  мартенситные превращения (МП) наблюдаются при  $T_2 = 698$  К. В монокристаллах  $[\bar{1}23]$  и  $[\bar{1}24]$   $\Delta T_{SE}$  уменьшается до 233 К, а СЭ имеет место при  $T_2 = 523$  К.

PACS: 81.05.-t, 81.30.Kf, 81.40.Cd

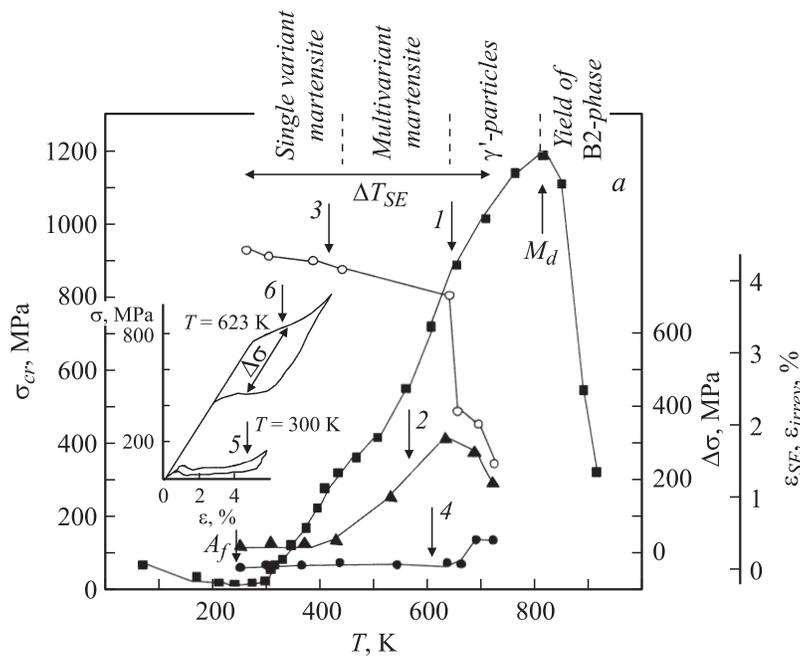
Сплавы Co–Ni–Ga представляют собой новые перспективные материалы, в которых наблюдается эффект памяти формы (ЭПФ) и СЭ. Они обладают высокой прочностью, достаточной пластичностью, высокой температурой плавления, хорошим сопротивлением коррозии и представляют собой интерес для практического использования [1–6]. Для полной реализации возможностей сплавов Co–Ni–Ga необходимо использование монокристаллов для исследования развития  $\text{B2-L1}_0$  МП под нагрузкой, изучения зависимости ЭПФ и СЭ от ориентации кристаллов и температуры испытания [1–4]. В данной работе на монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  (at.%), ориентированных для сжатия вдоль [001],  $[\bar{1}23]$ ,  $[\bar{1}24]$  направления, ставилась задача исследовать

влияние ориентации на зависимость от температуры предела текучести  $\sigma_{cr}(T)$ , величины СЭ, температурного интервала проявления СЭ  $\Delta T_{SE}$ , температуры конца СЭ  $T_2$ , величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ , обусловленных В2–L1<sub>0</sub> МП под нагрузкой.

Монокристаллы сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  выращивали методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Ориентацию определяли на дифрактометре „Дрон-3М“ с использованием Fe–K $\alpha$ -излучения. Образцы для сжатия имели размеры  $3 \times 3 \times 6$  mm. Перед испытанием образцы шлифовали и электролитически полировали в электролите 210 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 25 ml  $\text{CrO}_3$  при  $T = 300$  K,  $U = 20$  V. Температуры МП определяли из анализа кривых зависимости электрического сопротивления от температуры  $\rho(T)$ . Температуры начала и конца прямого соответственно  $M_s = 240$  K и  $M_f = 235$  K и обратного  $A_s = 255$  K и  $A_f = 257$  K МП соответствуют перегибам на кривой  $\rho(T)$ . Для исследования структуры мартенсита и процессов старения использовали просвечивающий электронный микроскоп Hitachi H-600 с ускоряющим напряжением 100 kV, который позволял проводить in situ охлаждение и нагрев, эксперименты в колонне микроскопа. На каждую температуру  $T$  брался отдельный образец, который деформировался для наблюдения полной СЭ, приготовления фольг и проведения in situ экспериментов.

На рис. 1, *a, b* приведены зависимости предела текучести  $\sigma_{cr}$ ,  $\Delta T_{SE}$ ,  $\Delta\sigma$ , величины СЭ  $\varepsilon_{SE}$  и необратимой деформации  $\varepsilon_{irrev}$  от температуры испытания  $T$  для монокристаллов [001],  $[\bar{1}23]$  сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  при деформации сжатием. В монокристаллах  $[\bar{1}24]$  закономерности изменения  $\sigma_{cr}$ ,  $\Delta T_{SE}$ ,  $\Delta\sigma$ ,  $\varepsilon_{SE}$  и  $\varepsilon_{irrev}$  с ростом температуры испытания оказались аналогичными монокристаллам  $[\bar{1}23]$ .

Минимальные значения  $\sigma_{cr}(T) = 20\text{--}30$  МПа достигаются при  $T = M_s = 240$  K (рис. 1, кривая *I*), которые совпадают с найденными значениями  $M_s$  по температурной зависимости  $\rho(T)$ . Максимальные значения  $\sigma_{cr}(T)$  имеют место при  $T = M_d$ . При  $T = M_d$  напряжения  $\sigma_{cr}$ , необходимые для развития МП, оказываются равными напряжению макроскопического пластического течения высокотемпературной фазы  $\sigma_{cr}$ . Видно (рис. 1, *a, b*, кривые *I*), что  $\sigma_{cr}(M_s)$  и  $M_d = 800$  K не зависят от ориентации. От ориентации оказываются зависящими значения  $\sigma_{cr}(M_d)$ : максимальные значения  $\sigma_{cr}(M_d) = 1200$  МПа достигаются в монокристаллах [001]. В монокристаллах  $[\bar{1}23]$  значения напряжений в точке  $M_d$  равны 900 МПа (рис. 1, *a, b*, кривая *I*).



**Рис. 1.** Температурная зависимость осевых напряжений  $\sigma_{cr}$ , величины сверхэластичности  $\varepsilon_{SE}$ , необратимой пластической деформации  $\varepsilon_{irrev}$  и механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  в монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  при деформации сжатием:  $a$  — ось сжатия  $[001]$ ;  $b$  — ось сжатия  $[\bar{1}23]$ ;  $1$  —  $\sigma_{cr}$ ,  $2$  —  $\Delta\sigma$ ,  $3$  —  $\varepsilon_{SE}$ ,  $4$  —  $\varepsilon_{irrev}$ ,  $5, 6$  — пример „ $\sigma$ - $\varepsilon$ “ кривых соответственно при  $T = 300$  и  $T = 623$  К.

При  $M_s < T < M_d$  наблюдается рост  $\sigma_{cr}(T)$ , который обусловлен развитием под нагрузкой B2–L1<sub>0</sub> МП. При  $T > M_d$  происходит уменьшение  $\sigma_{cr}(T)$  с ростом температуры, и эта стадия связана с пластической деформацией высокотемпературной B2-фазы.

Из термодинамического анализа развития МП под нагрузкой при  $T > M_s$  следует, что напряжения, необходимые для начала превращений  $\sigma_{cr}$ , линейно возрастают с ростом температуры испытания и скорость их роста  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$  описывается соотношением

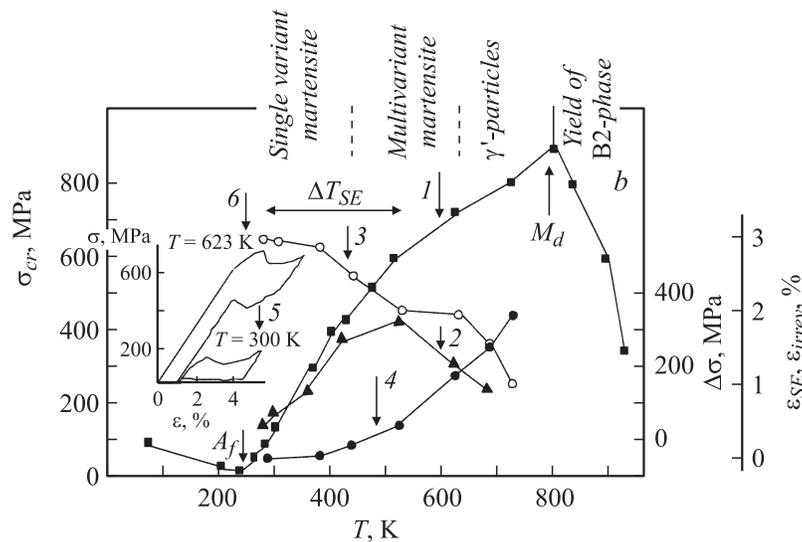


Рис. 1 (продолжение).

Клапейрона–Клаузиуса [6]:

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

Здесь  $\varepsilon_0$  — деформация превращения,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  — соответственно энтропия и энтальпия для B2–L1<sub>0</sub> МП,  $T_0$  — температура химического равновесия фаз.

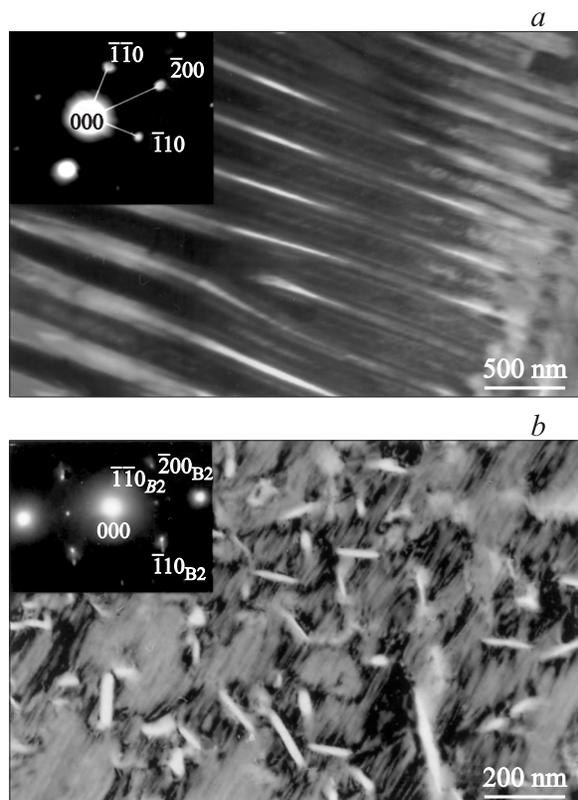
В монокристаллах [001] зависимость  $\sigma_{cr}(T)$  в интервале температур от  $M_s = 240$  К до  $M_d = 800$  К оказывается близкой к линейной зависимости, как это следует из соотношения (1). Величина  $\Delta T_{SIM} = M_d - M_s = 560$  К ( $\Delta T_{SIM}$  — температурный интервал образования мартенсита под нагрузкой). В этих монокристаллах СЭ наблюдается от  $T = A_f = 257$  К до  $T_2 = 698$  К, и ее величина  $\varepsilon_{SE}$  зависит от температуры испытания (рис. 1, а, кривые 1, 3). При  $A_f < T < 623$  К  $\varepsilon_{SE} = 3.8$ –4.5% и величина необратимой деформации  $\varepsilon_{irrev}$  близка к нулю (рис. 1, а, кривые 3, 4). При  $623$  К  $< T < 698$  К  $\varepsilon_{SE}$  уменьшается до 1.5%, одновременно происходит рост  $\varepsilon_{irrev}$  от нуля до 0.5%. Величина

механического гистерезиса остается постоянной при  $A_f < T < 423$  К, а при  $T > 423$  К происходит быстрый рост  $\Delta\sigma$  (рис. 1, *a*, кривая 2).

В монокристаллах  $[\bar{1}23]$  на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  при  $M_s < T < M_d$  можно выделить два участка. При  $M_s < T < 423$  К наблюдается линейная зависимость с  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 2.2$  МПа/К, а при  $423 < T < M_d$  происходит уменьшение  $\alpha$ . СЭ в этих ориентациях в отличие от монокристаллов  $[001]$  начинается при  $T = A_f + 30$  К и завершается при  $T_2 = 523$  К. Следовательно,  $\Delta T_{SE}$  и  $T_2$ , оказывается, зависят от ориентации кристаллов. В  $[\bar{1}23]$   $\Delta T_{SE}$  равен 233 К, а  $T_2 = 523$  К. Видно (рис. 1, *b*, кривые 2–4), что при  $290$  К  $< T < 423$  К величина  $\varepsilon_{SE}$  равна 2.8–3.0%,  $\varepsilon_{irrev}$  оказывается близкой к нулю, а величина механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  растет с повышением  $T$ . При  $423$  К  $< T < 623$  К наблюдается рост  $\Delta\sigma$  почти в 8–10 раз, одновременно происходит увеличение необратимой деформации  $\varepsilon_{irrev}$ . С повышением температуры испытания происходит уменьшение величины  $\varepsilon_{SE}$  от 3% при  $T = 290$  К до 1% при  $T = 700$  К.

Из электронно-микроскопических и металлографических исследований следует, что, во-первых, после испытаний при  $T \leq 623$  К высокотемпературная фаза имеет В2 структуру. Металлографически на поверхности образцов наблюдаются крупные частицы  $\gamma$ -фазы. Мартенсит охлаждения имеет  $L1_0$  тетрагональную решетку, и толщина двойников составляет 150–200 нм (рис. 2, *a*). При  $T < 423$  К узкий гистерезис  $\Delta\sigma$  связан с образованием одного варианта мартенсита, при  $423$  К  $< T < 623$  К рост  $\Delta\sigma$  обусловлен появлением нескольких вариантов мартенсита напряжений. В образцах, деформированных при  $623$  К  $< T < 800$  К, наблюдается выделение частиц  $\gamma'$ -фазы размером 50 нм при  $T = 723$  К и 100 нм при  $T = 800$  К. В монокристаллах  $[001]$  происходит выделение четырех кристаллографически эквивалентных вариантов частиц, а в  $[\bar{1}23]$  и  $[\bar{1}24]$  — одного варианта частиц (рис. 2, *b, c*). Частицы когерентно сопряжены с матрицей, имеют неравноосную форму с нормалью к плоскости габитуса  $\{111\}$ .

Образование одного варианта частиц  $\gamma'$ -фазы в монокристаллах  $[\bar{1}23]$  под нагрузкой приводит к появлению внутренних напряжений, связанных с различием в атомных параметрах дисперсных частиц и мартенсита. Эти внутренние напряжения способствуют развитию В2– $L1_0$  МП при меньших внешних напряжениях, и в результате  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$  уменьшается при  $T > 623$  К. В монокристаллах  $[001]$  образование четырех вариантов частиц  $\gamma'$ -фазы под нагрузкой не способствуют образованию



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические исследования структуры мартенсита и дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы в монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  при деформации сжатием: *a* — *in situ* эксперимент наблюдения  $L1_0$ -мартенсита при охлаждении в колонне микроскопа до  $T = 143$  К в монокристаллах  $[001]$  в исходном состоянии без частиц  $\gamma'$ -фазы, МД — ось зоны  $[001]$  в координатах  $B2$  фазы; *b* — тонкая структура  $L1_0$ -мартенсита при *in situ* охлаждении в колонне микроскопа до  $T = 143$  К после деформации монокристаллов  $[001]$  при  $T = 800$  К. Выделяется четыре варианта частиц  $\gamma'$ -фазы, двойники имеют толщину 15 нм, МД — ось зоны  $[001]$  в координатах  $B2$  фазы; *c* — один вариант частиц  $\gamma'$ -фазы в монокристаллах  $[\bar{1}23]$  при старении под сжимающей нагрузкой при  $T = 773$  К в течение 40 min.

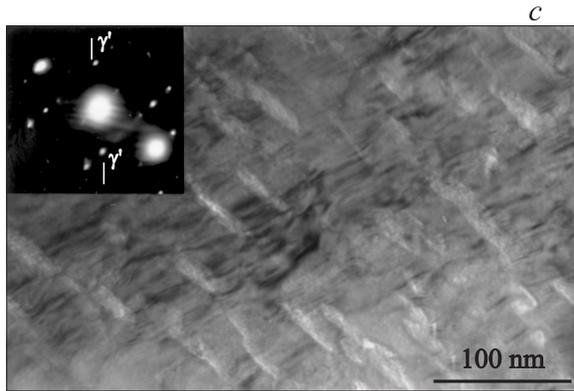


Рис. 2 (продолжение).

внутренних напряжений и зависимость  $\sigma_{cr}(T)$  при  $M_s < T < M_d$  состоит из одной стадии.

Дисперсные частицы изменяют тонкую структуру кристаллов  $L1_0$ -мартенсита и  $B2-L1_0$  МП, как показывают *in situ* эксперименты, происходит в объемах между частицами. Дисперсные частицы являются препятствиями для кристаллов  $L1_0$ -мартенсита, сами не испытывают МП и деформируются упруго. Толщина двойников в этом случае уменьшается почти в 10 раз по сравнению с однофазными монокристаллами и равна 15–20 нм (рис. 2, *a, b*). Частицы могут подавлять раздвойникование мартенсита, и это является причиной уменьшения  $\varepsilon_{SE}$  при  $T > 623$  К по сравнению с исходными значениями  $\varepsilon_{SE}$  при  $T$  вблизи комнатной.

В монокристаллах  $[001]$  высокие значения  $\Delta T_{SE}$  и  $T_2$  связаны с достижением высокопрочного состояния высокотемпературной  $B2$ -фазы за счет ориентационной зависимости  $\sigma_{cr}$  и выделения дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы в ходе испытания. Высокие прочностные свойства  $B2$ -фазы при  $T < 623$  К обусловлены близкими к нулю значениями фактора Шмида для систем скольжения  $a\langle 100 \rangle\{100\}$  в этих интерметаллидах. В результате процессы локального скольжения не происходят вплоть до  $T = 623$  К и при  $\sigma_{cr}(T = 623) = 900$  МПа не происходит накопления необратимой деформации  $\varepsilon_{irrev}$ . Возникшая при прямом  $B2-L1_0$  МП упругая энергия  $\Delta G_{el}$  не релаксирует и способствует развитию обрат-

ных В2–L1<sub>0</sub> МП при снятии нагрузки. При  $T > 623$  К происходит выделение дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы, которые дополнительно упрочняют В2-фазу, измельчают кристаллы мартенсита. При  $T \geq 693$  К развитие В2–L1<sub>0</sub> МП под нагрузкой сопровождается локальным пластическим течением в высокотемпературной В2-фазе. Возникающая при В2–L1<sub>0</sub> МП упругая энергия релаксирует, и происходит рост рассеянной энергии. В результате кристаллы L1<sub>0</sub>-мартенсита теряют способность к обратному В2–L1<sub>0</sub> МП при разгрузке.

В монокристаллах [123] из-за высоких значений фактора Шмида  $m = 0.43$  для скольжения по системам  $a\langle 100 \rangle\{100\}$ , процессы локального пластического течения достигаются при  $T_2 = 523$  К и  $\sigma_{cr}(T_2) = 580$  МПа до начала процесса выделения частиц  $\gamma'$ -фазы. Это приводит к росту механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  и к уменьшению величины СЭ.

Итак, управление температурным интервалом СЭ в монокристаллах сплава Co<sub>49</sub>Ni<sub>21</sub>Ga<sub>30</sub> достигается выбором ориентации [001], обеспечивающей высокие прочностные свойства высокотемпературной В2-фазы за счет близких к нулю значений факторов Шмида для систем скольжения  $a\langle 100 \rangle\{100\}$  и упрочнения при выделении дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы размером 50–100 нм при испытании. В этих монокристаллах В2–L1<sub>0</sub> МП под нагрузкой могут наблюдаться от 260 до 698 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 05-08-17915а, 08-08-91952-ННИО\_а.

## Список литературы

- [1] Dadda K., Maier H.J., Karaman I., Karaka H.E., Chumlyakov Y.I. // Scripta Mater. 2006. V. 55. P. 663–666.
- [2] Dadda J., Canadinc D., Maier H.J., Karaman I., Karaka H.E., Chumlyakov Y.I. // Philosophical Magazine. 2007. V. 7. N 16. P. 2313–2322.
- [3] Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Победенная З.В., Караман И., Калашиков И.С. // Докл. РАН. 2007. Т. 52. № 9. С. 488–492.
- [4] Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Караман И. и др. // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47. № 9. С. 4–20.
- [5] Chernenko V.A., Pons J., Cezari E., Zsimechuk I.K. // Scripta Mater. 2004. V. 50. P. 225–229.
- [6] Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge University PRESS, 1998. 284 p.