

05.1;05.3

Высокотемпературная сверхэластичность при B2-L1₀ мартенситных превращениях в кристаллах Co₄₀Ni₃₃Al₂₇

© Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков, А.В. Овсянников, I. Karaman

ОСП «Сибирский физико-технический институт ТГУ», Томск, Россия
Department of Mechanical Engineering, Texas A & M University,
College Station, TX 77843, USA
E-mail: panchenko@spti.tsu.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2006 г.

Приводятся результаты исследования температурного интервала сверхэластичности ΔT_{SE} в [001] монокристаллах Co₄₀Ni₃₃Al₂₇ (at.%) при деформации растяжением и сжатием. Показано, что ΔT_{SE} при растяжении равен 220 К и обратимые B2-L1₀ мартенситные превращения под нагрузкой имеют место при 590 К. При деформации сжатием ΔT_{SE} уменьшается до 105 К и сверхэластичность наблюдается вплоть до 420 К.

PACS: 62.20.Fe, 81.30.Kf, 81.05.Zx

Сплавы Co–Ni–Al испытывают термоупругие мартенситные превращения (МП) из высокотемпературной B2-фазы в тетрагональный L1₀-мартенсит при охлаждении/нагреве и под нагрузкой [1]. Температура Кюри перехода „парамагнетик–ферромагнетик“ $T_K = 300 \div 390$ К оказывается выше, чем температура начала МП M_S и, следовательно, магнитное поле может приводить к изменению температур МП, вызывать новые явления – магнитопластичность и магнитоэластичность [2]. Сплавы Co–Ni–Al обладают хорошей коррозионной стойкостью, запасом пластичности в высокотемпературной B2-фазе, высокой температурой плавления, низкой плотностью, что делает сплавы этой системы перспективными новыми материалами для использования их в качестве сплавов с высокотемпературным эффектом сверхэластичности и магнитным эффектом памяти формы [3–6]. Для полной реализации всех потенциальных возможностей новых ферромагнитных сплавов Co–Ni–Al необходимо детальное изучение монокристаллов для обнаружения особенностей развития термоупругих МП при охлаждении/нагреве и под нагрузкой, исследование зависимости эффекта памяти

формы и сверхэластичности от температуры испытания, ориентации кристалла и способа деформации — растяжение/сжатие.

В данной работе на монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ (at.%), ориентированных вдоль [001] направления, ставилась задача исследовать влияние способа деформации — растяжение/сжатие, на зависимость от температуры испытания предела текучести ($\sigma_{0.1}$) и сверхэластичности, обусловленной В2-L10 МП под нагрузкой.

Монокристаллы $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ выращивали по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Ориентация образцов определялась на рентгеновском дифрактометре „ДРОН-3“ с использованием $\text{Fe}_{K\alpha}$ излучения. Образцы для деформации растяжением имели форму двойных лопаток с размером рабочей части $16 \times 1.5 \times 2.8$ mm, для деформации сжатием — форму параллелепипеда размером $3 \times 3 \times 6$ mm. Для исследования была выбрана ориентация вдоль [001] направления, поскольку величина теоретически рассчитанной деформации решетки вблизи [001] ориентации при В2-L10 МП имеет максимальное значение: при растяжении (9.0%) и сжатии (5.0%) [5,6]. Образцы закачивали от 1623 К в воде комнатной температуры. Перед испытанием образцы шлифовали и электролитически полировали в электролите $210 \text{ ml } \text{H}_3\text{PO}_4 + 25 \text{ ml } \text{Cr}_2\text{O}_3$ при $T = 293 \text{ K}$, $U = 20 \text{ V}$. Для определения характеристических температур МП в монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ использовали зависимость электросопротивления от температуры $\rho(T)$. При температурах начала и конца прямого $M_S = 266 \text{ K}$, $M_F = 245 \text{ K}$ и обратного $A_S = 275 \text{ K}$, $A_F = 298 \text{ K}$ мартенситного превращения происходит изменение электросопротивления, что соответствует перегибам на кривой $\rho(T)$. Монокристаллы характеризуются узким температурным гистерезисом $\Delta T = A_F - M_S = 32 \text{ K}$.

Зависимость предела текучести от температуры $\sigma_{0.1}(T)$ для [001] монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ при деформации растяжением и сжатием имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих мартенситные превращения под нагрузкой (рис. 1). Минимальные значения $\sigma_{0.1}$ соответствуют температуре начала мартенситных превращений $M_S = 266 \text{ K}$, которая определена по зависимости $\rho(T)$. Максимальные значения $\sigma_{0.1}$ достигаются при $T = M_d$, когда напряжения образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям пластического течения высокотемпературной В2-фазы. На зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ можно выделить 3 стадии. Первая стадия имеет место при $77 \text{ K} < T < M_S$ и связана с деформацией кристаллов мартенсита охлаждения за счет движения

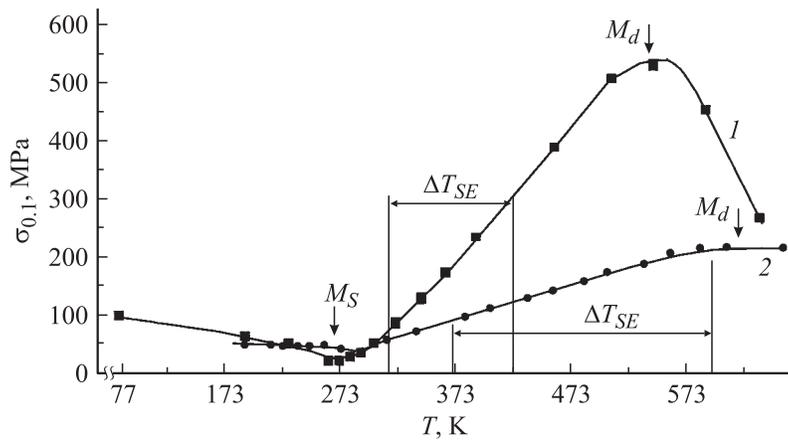


Рис. 1. Температурная зависимость предела текучести для [001] закаленных монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$: 1 — при деформации сжатием; 2 — при деформации растяжением, ΔT_{SE} — температурный интервал сверхэластичности.

двойников и межвариантных границ. При деформации кристаллов в этом температурном интервале с последующим нагревом выше A_F реализуется эффект памяти формы. Кривые $\sigma(\epsilon)$ при измерении эффекта памяти формы для деформации растяжением представлены на рис. 2. Экспериментальные значения эффекта памяти формы в закаленных [001] монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ зависят от способа деформации: при сжатии величина эффекта памяти формы равна $\epsilon = 3.7 \pm 0.5$ (%), а при растяжении — $\epsilon = 6.5 \pm 0.5$ (%) (табл. 1, рис. 2). Максимальная обратимая деформация при реализации эффекта памяти формы ϵ как при деформации растяжением, так и при деформации сжатием меньше теоретически рассчитанных значений деформации решетки при B2-L1₀ МП (табл. 1).

Вторая стадия на кривых $\sigma_{0,1}(T)$ (рис. 1) соответствует температурной зависимости критических напряжений, необходимых для начала B2-L1₀ МП под действием внешней нагрузки при $M_S < T < M_d$ и описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса [7]:

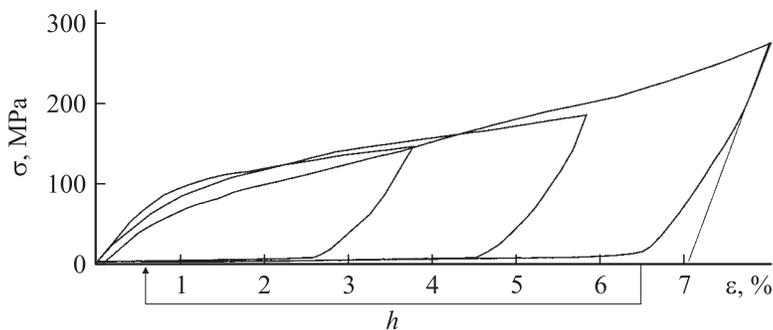
$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta H}{\epsilon_0 T_0}. \quad (1)$$

Здесь ϵ_0 — деформация превращения, которую экспериментально можно определить по величине эффекта памяти формы; ΔH —

Таблица 1. Механические и функциональные свойства [001] монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$

Способ деформации	$d\sigma/dT$, МПа/К	$\sigma_{0.1}(M_S)$, МПа	$\sigma_{0.1}(573\text{ К})$, МПа	ΔT_{SE} , К	ε_{SE} , %	ε , %	
						эксп.	теор. [5,6]
Растяжение	0.6	42 ± 5	170 ± 10	220 ± 5	3.9 ± 0.5	6.5 ± 0.5	9.0
Сжатие	2.1	28 ± 5	500 ± 10	105 ± 5	2.7 ± 0.5	3.7 ± 0.5	5.0

изменение энтальпии при МП; T_0 — температура равновесия фаз. В [001] монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ на второй стадии наблюдается зависимость величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ от способа деформации. Так, при сжатии величина $\alpha = 2.1$ МПа/К, а при растяжении — $\alpha = 0.6$ МПа/К (табл. 1). Зависимость величины α от способа деформации можно объяснить исходя из уравнения (1). Малым значениям $\alpha = 0.6$ МПа/К при растяжении соответствует большая величина эффекта памяти формы ($\varepsilon = 6.5 \pm 0.5$ %) и, наоборот, при сжатии большие значения $\alpha = 2.1$ МПа/К обусловлены малой величиной эффекта памяти формы $\varepsilon = 3.7 \pm 0.5$ % (табл. 1). Низкий уровень деформирующих напряжений $\sigma_{0.1}(M_S) \sim 28 \div 40$ МПа в мартенсите и сравнительно вы-

**Рис. 2.** Кривые $\sigma(\varepsilon)$ для [001] закаленных монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ при деформации растяжением ($T \approx M_S = 260$ К) с последующим нагревом (отмечено буквой h) выше $A_F = 298$ К; максимальная обратимая деформация соответствует величине эффекта памяти формы.

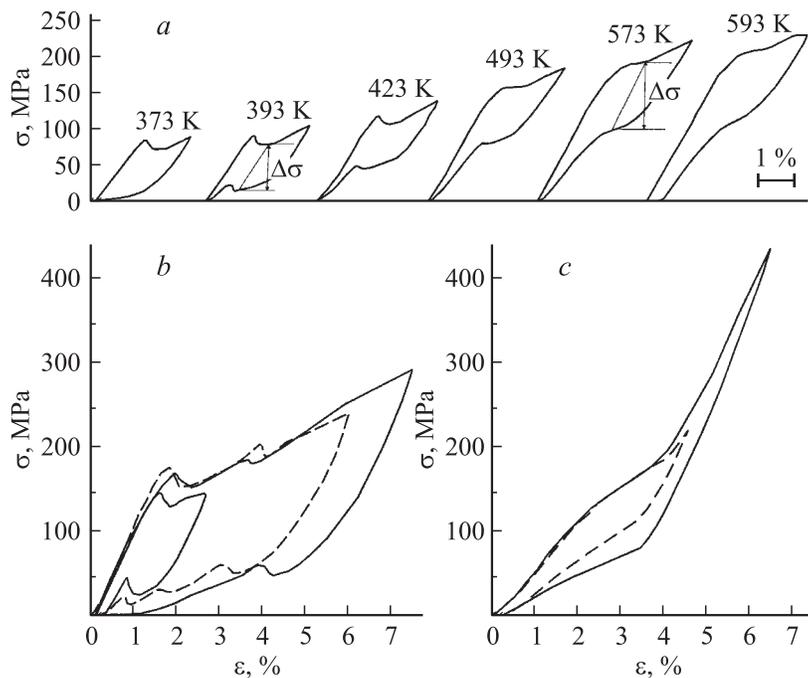


Рис. 3. Петли сверхэластичности для [001] закаленных монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ в зависимости от температуры испытания при деформации растяжением (a) и степени деформации при растяжении $T = 408 \text{ K}$ (b), при сжатии $T = 353 \text{ K}$ (c).

сокие прочностные свойства В2-фазы приводят в [001] монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ к наблюдению сверхэластичности при $T > A_F = 298 \text{ K}$ в широком температурном интервале $\Delta T_{SE} = 100 \div 220 \text{ K}$ (рис. 1, 3, a). Впервые обнаружено, что температурный интервал наблюдения сверхэластичности ΔT_{SE} оказывается зависящим от способа деформации. Так, при растяжении наблюдается высокотемпературная сверхэластичность в широком интервале температур $\Delta T_{SE} = 373 \div 593 \text{ K} = 220 \text{ K}$ (рис. 3, a). При сжатии температурный интервал сверхэластичности в 2 раза меньше $\Delta T_{SE} = 318 \div 423 \text{ K} = 105 \text{ K}$. Максимальная температура, при которой наблюдается сверхэластичность, оказывается равной при растяжении $T_2 = 593 \text{ K}$, а при сжатии — $T_2 = 423 \text{ K}$. Петли сверх-

эластичности в зависимости от степени деформации при растяжении и сжатии представлены на рис. 3, *b, c*. Экспериментально установлено, что величина сверхэластичности (ε_{SE} — максимальная обратимая деформация в температурном интервале сверхэластичности) меньше величины эффекта памяти формы при деформации как растяжением, так и сжатием (табл. 1). Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ слабо увеличивается с ростом температуры (рис. 3, *a*) и степени деформации (рис. 3, *b, c*).

Третья стадия на кривых $\sigma_{0,1}(T)$ при $T > M_d$ связана с пластической деформацией В2-фазы. Установлено, что предел текучести высокотемпературной В2-фазы в [001] монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ определяется способом деформации (рис. 1). Предел текучести В2-фазы при сжатии $\sigma_{0,1}$ (573 К) равен 500 МПа и в 2.7 раза превышает предел текучести этих монокристаллов при деформации растяжением $\sigma_{0,1}(573 \text{ К}) = 170 \text{ МПа}$.

Температура начала сверхэластичности (T_1) в [001] кристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ на $20 \div 75 \text{ К}$ оказывается больше A_F (табл. 1) и, следовательно, наблюдается стабилизация мартенсита напряжений. Кристаллы L1₀-мартенсита при $T \geq A_F$ являются термодинамически нестабильными и должны испытывать обратные МП в высокотемпературную фазу при снятии нагрузки. Однако это происходит при растяжении при $T_1 = A_F + 75 = 373 \text{ К}$, при сжатии при $T_1 = A_F + 20 = 318 \text{ К}$. Для появления обратимых В2-L1₀ МП под нагрузкой и соответственно сверхэластичности критический уровень деформирующих напряжений $\sigma_{0,1}$ при $T = T_1$ должен быть больше величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$:

$$\sigma_{0,1}(T_1) > \Delta\sigma = 2\sigma_{0,1}(M_S) + \Delta T \frac{d\sigma}{dT} \quad (2)$$

и температура появления первой замкнутой петли сверхэластичности $T_1^{theor.}$ может быть выше A_F [8]:

$$T_1^{theor.} = A_F + \sigma_{0,1}(M_S) \frac{dT}{d\sigma}. \quad (3)$$

Здесь $\sigma_{0,1}(M_S)$ — критические напряжения при $T = M_S$; $\Delta T = A_F - M_S$ — величина температурного гистерезиса; $d\sigma/dT$ — изменение деформирующих напряжений с температурой, которое описывается соотношением (1).

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и температуры появления сверхэластичности T_1 при деформации растяжением и сжатием закаленных [001] монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$

Способ деформации	$\Delta\sigma_{theor.}, \text{MPa}$	$\Delta\sigma_{exp}, \text{MPa}$	$\sigma_{0.1}^{exp}(T_1), \text{MPa}$	$T_1^{theor.}, \text{K}$	T_1^{exp}, K
Растяжение	102	78 ± 5	93 ± 5	$A_F + 70$	$A_F + 75$
Сжатие	119	80 ± 5	90 ± 5	$A_F + 12$	$A_F + 20$

Теоретически рассчитанные значения $\sigma_{0.1}^{theor.}(T_1)$, $T_1^{theor.}$ по соотношениям 2 и 3 для [001] монокристаллов $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ близки к экспериментально найденным значениям $\sigma_{0.1}(T_1)$ и T_1 (табл. 2). При деформации растяжением и сжатием первая петля сверхэластичности наблюдается при близких уровнях напряжений $\sigma_{0.1}^{pres.}(T_1) \approx \sigma_{0.1}^{en.}(T_1) \approx 100 \text{ MPa}$, но при разных значениях T_1 . Зависимость температуры начала сверхэластичности от способа деформации — растяжение/сжатие, связана с тем, что необходимый уровень напряжений $\sigma_{0.1}(T_1)$ при сжатии достигается при меньшей температуре $T_1^{pres.} = 318 \text{ K}$, чем при растяжении ($T_1^{en.} = 373 \text{ K}$) из-за зависимости $d\sigma/dT$ от способа деформации (табл. 1). С этих же позиций можно объяснить зависимость температуры конца сверхэластичности (T_2) и температурного интервала сверхэластичности (ΔT_{SE}) от способа приложения нагрузки. При деформации сжатием высокие значения $d\sigma/dT$ приводят к тому, что необходимые для генерации дефектов кристаллического строения напряжения $\sigma_{0.1} \sim 300 \text{ MPa}$ достигаются при $T_2 = 423 \text{ K}$ и $\Delta T_{SE} = 105 \text{ K}$. При растяжении из-за низких значений $d\sigma/dT$ условия для генерации дефектов достигаются при $\sigma_{0.1} \sim 200 \text{ MPa}$ ($T_2 = 593 \text{ K}$). В результате температурный интервал при растяжении составляет $\Delta T_{SE} = 220 \text{ K}$.

Полученные результаты показывают, что управление температурным интервалом сверхэластичности в монокристаллах $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ достигается выбором ориентации для исследования вблизи [001] направления и способа деформации — растяжения, обеспечивающих слабую температурную зависимость напряжений, необходимых для генерации мартенсита при $T > M_S$. В этом случае B2-L1₀ обратимые термоупругие мартенситные превращения под нагрузкой могут быть реализованы в широком температурном интервале $373 \text{ K} < T < 593 \text{ K}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 05-08-17915-а, 06-08-08011-офи; гранта CRDF, RUE1-2690-TO-05; гранта № 34-06-02 Фонда ОАО ММК, ИТЦ „Аусферр“ и ФНИО „Интелс“.

Список литературы

- [1] *Oikawa K., Ota T., Ohmori T et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 8. P. 5201–5203.
- [2] *James R.D., Wuttig M.* // Philos. Mag. 1998. V. A77. P. 1273–1299.
- [3] *Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Karaman I.* et al. // Russian Phys. J. 2004. V. 47. P. 893–912.
- [4] *Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C.* et al. // Acta Mater. 2006. V. 54. N 3. P. 587–599.
- [5] *Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C.* et al. // Scripta Mater. 2005. V. 53. N 1. P. 131–136.
- [6] *Karaca H.E., Karaman I., Chumlyakov Y.I.* et al. // Scripta Mater. 2004. V. 51. P. 261–266.
- [7] *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape memory materials. Cambridge University PRESS, 1998. 284 p.
- [8] *Liu Y., Galvin S.P.* // Acta Mater. 1997. V. 45. N 11. P. 4431–4439.