

05.4

Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiCoAlTi

© Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, В.В. Поклонов,
З.В. Победенная, I. Karatan

Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Россия
Department of Mechanical Engineering,
Texas A&M University, TX 77843, USA
E-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2014 г.

Представлены результаты исследования обратимых термоупругих γ - α' -мартенситных превращений под нагрузкой в монокристаллах нового ферромагнитного сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ti (at. %). Впервые показано, что выделение дисперсных частиц γ' -фазы при старении в течение 7 h при 973 K приводит к развитию эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности в монокристаллах [001] сплава Fe-Ni-Co-Al-Ti при деформации растяжением. Сверхэластичность наблюдается в температурном интервале $T = 183-333$ K и ее величина $\varepsilon_{SE} = 4.5-6\%$.

Известно, что термоупругий характер γ - α' -мартенситных превращений (МП) (γ -ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка, α' -ОЦТ — объемно-центрированная тетрагональная решетка) в сплавах на основе железа Fe-Ni-Co-Al-Ta достигается за счет выделения дисперсных частиц γ -фазы атомно-упорядоченной по типу $L1_2$ [1-3]. При термоупругом γ - α' -МП в моно- и поликристаллах сплава Fe-Ni-Co-Al-Ta наблюдаются эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) величиной 4.5-13%, и температура 300 K оказывается максимальной температурой, при которой наблюдается СЭ [1-3]. Наличие частиц β -фазы в поликристаллах [2] и TaC в монокристаллах [3] сплава Fe-Ni-Co-Al-Ta, возникающих в процессе термической обработки, приводит к хрупкому разрушению поли- и монокристаллов. Таким образом, необходим поиск новых сплавов на основе железа, которые по функциональным и прочностным свойствам

не уступали бы сплаву Fe–Ni–Co–Al–Ta и проявляли СЭ в важном для приложения температурном интервале от 213 до 333 К.

Целью представленной работы является исследование ЭПФ под нагрузкой и СЭ, обусловленных термоупругим γ – α' -МП, при деформации растяжением в монокристаллах нового ферромагнитного сплава Fe–28% Ni–17% Co–11.5% Al–2.5% Ti (at.%), ориентированных вдоль [001] направления. В этом сплаве Ti является более легким элементом в отличие от Ta и обладает большей диффузионной подвижностью в твердом состоянии [4]. Это будет приводить к более однородному распределению атомов Ti по слитку, чем Ta при выплавке сплава и при росте монокристаллов. Карбиды титана TiC, образованные при росте монокристаллов, в отличие от карбидов тантала TaC могут полностью растворяться при температуре 1553 К, и это может увеличить пластичность монокристаллов Fe–Ni–Co–Al–Ti по сравнению с Fe–Ni–Co–Al–Ta [3]. Для исследования ЭПФ и СЭ были выбраны монокристаллы с осью растяжения вдоль [001] направления из-за максимального значения величины деформации решетки $\epsilon_0 = 8.7\%$ при растяжении для γ – α' -МП [2].

Монокристаллы сплава Fe–28% Ni–17% Co–11.5% Al–2.5% Ti (at.%) выращивали в атмосфере гелия методом Бриджмена. Старение проводили при той же термической обработке, что и монокристаллы сплава Fe–Ni–Co–Al–Ta, при температуре 973 К в течение 7 h, чтобы можно было провести сравнение механических и функциональных свойств [1, 3]. Структуру монокристаллов после старения исследовали на электронном микроскопе Hitachi H-600 с ускоряющим напряжением 100 kV. ЭПФ измеряли на специально сконструированной установке при охлаждении/нагреве при постоянном уровне внешних напряжений. Механические свойства и СЭ исследовали на испытательной машине Instron-5969 при скорости деформации $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ в интервале температур от 77 до 520 К.

На рис. 1 представлена температурная зависимость осевых напряжений σ_{cr} для монокристаллов [001] сплава Fe–Ni–Co–Al–Ti при деформации растяжением. Видно, что на температурной зависимости $\sigma_{cr}(T)$ наблюдаются две стадии, характерные для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой [5]. На первой стадии $77 \text{ K} < T < M_d$ ($M_d = 423 \text{ K}$ — температура, при которой напряжения для развития МП под нагрузкой равны напряжениям течения высокотемпературной фазы) наблюдается увеличение σ_{cr} , которое описывается соотношением

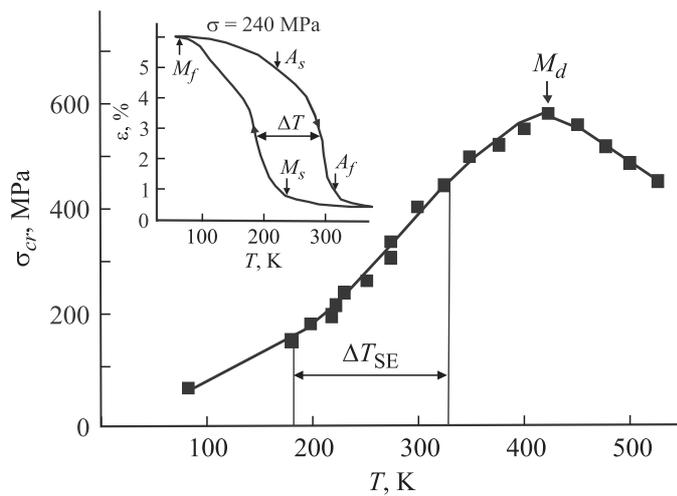


Рис. 1. Температурная зависимость осевых напряжений σ_{cr} и величина эффекта памяти формы под постоянными растягивающими напряжениями (вставка) в монокристаллах сплава Fe–28% Ni–17% Co–11.5% Al–2.5% Ti (at. %), ориентированных вдоль [001] направления, при деформации растяжением.

Клапейрона–Клаузиуса (1) [5]:

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

Здесь ΔH — изменение энтальпии при γ – α' -МП; ε_0 — деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 — температура химического равновесия γ - и α' -фаз. Величина $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 2.1$ МПа/К. Минимальные напряжения на зависимости $\sigma_{cr}(T)$ $\sigma_{cr} = 70$ МПа наблюдаются при температуре 77 К, а максимальные $\sigma_{cr} = 590$ МПа при $T = M_d = 423$ К. При $T > M_d$ наблюдается вторая стадия на зависимости $\sigma_{cr}(T)$, связанная с деформацией высокотемпературной γ -фазы. Видно, что с увеличением температуры испытания σ_{cr} уменьшаются с $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 1.4$ МПа/К. Такое изменение $\sigma_{cr}(T)$ характерно для кристаллов ГЦК, содержащих когерентные частицы, при деформации скольжением [6].

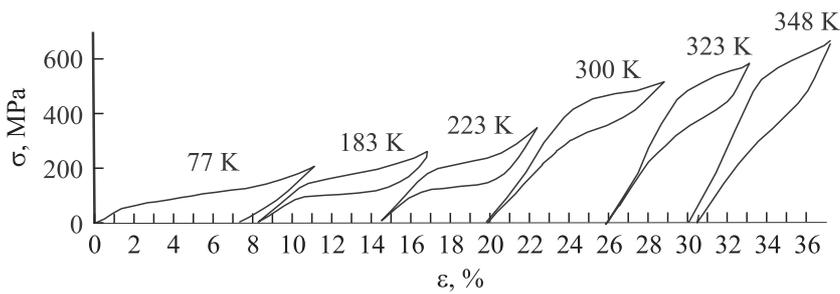


Рис. 2. Кривые „напряжение–деформация“ при растяжении для монокристаллов [001] сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Ti (at.%), состаренных при 973 К, 7 h.

Экспериментально установлено, что при деформации растяжением в монокристаллах [001] наблюдается ЭПФ под нагрузкой и СЭ (рис. 1, 2). На рис. 1 (вставка) представлены результаты по изучению ЭПФ при охлаждении/нагреве при уровне внешних приложенных напряжений 240 МПа в интервале температур испытания от 77 до 400 К. Видно, что в эксперименте при охлаждении/нагреве под нагрузкой реализуется одностадийное γ - α' -МП, которое при нагреве оказывается обратимым и характеризуется температурным гистерезисом $\Delta T = 90$ –100 К. Величина ЭПФ ε_{SME} под растягивающей нагрузкой $\sigma = 240$ МПа равна 5.35%. СЭ при деформации растяжением наблюдается в температурном интервале $\Delta T_{SE} = 165$ К от $T_1 = 183$ К до $T_2 = 348$ К. При $T = 77$ К СЭ нет. Следовательно, эта температура находится вблизи A_f -температуры конца обратного МП при нагреве. При $T = 348$ К совершенной петли СЭ не наблюдается, так как эта температура находится вблизи $M_d = 423$ К (рис. 1). Максимальная величина СЭ ε_{SE} при растяжении равна 6.0%. Значения СЭ и ЭПФ оказываются близкими друг к другу и не достигают теоретической величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7\%$ в [001] ориентации при растяжении для γ - α' -МП, что может быть связано с уменьшением объемной доли матрицы, испытывающей γ - α' -МП, при выделении частиц [3,7].

Электронно-микроскопические исследования испытанных образцов при $T = 348$ К показали, что при старении в течение 7 h при 973 К происходит выделение частиц γ' -фазы $(\text{FeNiCo})_3(\text{AlTi})$ с атомно-упорядоченной по типу $L1_2$ структурой размером 6–10 nm. Объемная доля

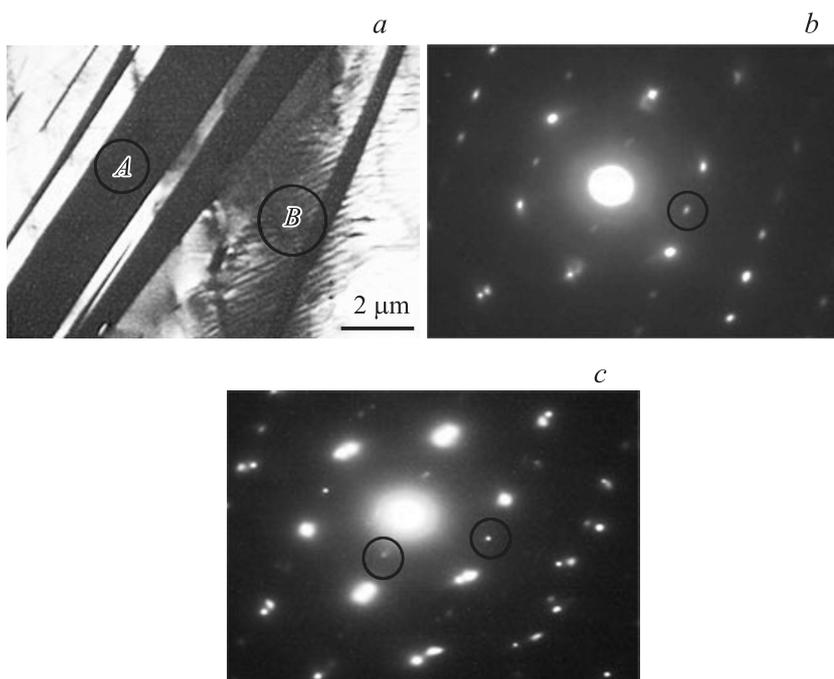


Рис. 3. Электронно-микроскопическое исследование структуры монокристаллов [001] сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Ti (at.%), состаренных при 973 К 7 h, после деформации при $T = 348$ К: *a* — наблюдение остаточного α' -мартенсита; *b* — микродифракционная картина от остаточного α' -мартенсита, область (A): $(111)_{\alpha'} \parallel (110)_{\gamma'}$; *c* — микродифракционная картина от исходной и мартенситной фаз, область (B): $(110)_{\gamma} \parallel (111)_{\alpha'} \parallel (110)_{\gamma'}$.

частиц составляет 15%. Частицы имеют когерентное сопряжение с решеткой аустенита и мартенсита. Об этом свидетельствует изменение области диффузного рассеяния вблизи сверхструктурных рефлексов от частиц в аустените и мартенсита [7]. При включении частиц в мартенсит области диффузного рассеяния вблизи сверхструктурных рефлексов изменяют свою форму от сферической, когда когерентные частицы находятся в аустените, к вытянутой при включении их в мартенсит (рис. 3).

Ранее в моно- и поликристаллах сплава Fe–Ni–Co–Ti при термоупругом γ - α' -МП СЭ не наблюдали, а ЭПФ равен 2.5% [8,9]. Как показывает анализ данных, представленных в [8,9], моно- и поликристаллы сплава Fe–Ni–Co–Ti при близких концентрациях химических элементов Ni, Co, Ti, объемной доли частиц γ' - фазы и близком уровне напряжений в M_d ($\sigma_{cr}(M_d) = 588$ МПа) имели высокий уровень σ_{cr} в M_s для переориентации межмартенситных границ (M_s — температура начала прямого МП при охлаждении): в монокристаллах σ_{cr} в M_s равны 650 МПа, в поликристаллах — $\sigma_{cr} = 220$ –430 МПа. В результате отношение $\sigma_{cr}(M_d)/\sigma_{cr}(M_s) = 1.7$ –3.5 не удовлетворяет экспериментальному критерию для появления СЭ, при котором отношение $\sigma_{0.1}(M_d)/\sigma_{0.1}(M_s)$ должно быть больше или равно 5–7 [5]. Величина $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ оказывается большой, 4.6–5.9 МПа/К, а температурный интервал развития МП под нагрузкой ΔT_{SIM} , напротив, малым и равен 125–130 К. Следовательно, развитие γ - α' -МП под нагрузкой сопровождается локальным пластическим течением в высокотемпературной фазе и большой диссипацией энергии [5, 9]. Следует отметить, что γ - α' -МП характеризовалось большим температурным гистерезисом $\Delta T > 150$ К, и $A_f > M_d$ [9]. При таких условиях в моно- и поликристаллах сплава Fe–Ni–Co–Ti не представлялось возможным получить термодинамически неустойчивый при разгрузке α' -мартенсит и СЭ [5].

Условия для появления СЭ достигаются при добавлении Al в сплав Fe–Ni–Co–Ti. Химический микроанализ монокристаллов сплава Fe–Ni–Co–Al–Ti показывает, что после старения при 973 К 7 h концентрация оставшегося Al в матрице составляет 9.93–10.14 at.%. Предполагается, что, во-первых, Al в матрице понижает сопротивление движению межвариантных и двойниковых границ; во-вторых, добавление Al стабилизирует γ' -фазу и повышает прочность частиц и тетрагональность α' -мартенсита [10]. В-третьих, Al меняет соотношение между упругой энергией ΔG_{el} и диссипативной ΔG_{dis} : ΔG_{el} становится больше ΔG_{dis} . Это проявляется в понижении σ_{cr} в M_s , которые становятся в 3–8 раз меньше, чем для сплава Fe–Ni–Co–Ti, в уменьшении величины $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 2.1$ МПа/К и в увеличении ΔT_{SIM} . В результате отношение $\sigma_{cr}(M_d)/\sigma_{cr}(T = 77 \text{ К}) = 8.4$, и оно удовлетворяет экспериментальному критерию для появления СЭ [5]. Температурный гистерезис уменьшается, и A_f становится меньше M_d . Таким образом, при легировании Al реализуются термодинамические условия, необходимые для проявления СЭ. Физическая причина такого

влияния Al на проявление функциональных свойств до конца не выяснена и требует дальнейшего исследования.

Итак, на монокристаллах сплава Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Ti (at.%), ориентированных вдоль направления [001] при деформации растяжением, впервые обнаружена СЭ величиной 4.5–6% в температурном интервале $\Delta T_{SE} = 150$ К от 183 до 333 К при развитии термоупругого γ - α' -МП под нагрузкой. Величина ЭПФ и СЭ в монокристаллах [001] сплава Fe–Ni–Co–Al–Ti при старении при $T = 973$ К 7 h оказывается близкой к величине ЭПФ и СЭ в монокристаллах [001] сплава Fe–Ni–Co–Al–Ta [1,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00092_а.

Список литературы

- [1] Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Кириллов В.А., Karaman I., Cesari E. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 10. С. 86–94.
- [2] Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R., Sutou Y., Omori T., Ishida K. // Science. 2010. V. 327. N 3. P. 1488–1490.
- [3] Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Крестинина И.В., Кейних К.С., Куц О.А., Кириллов В.А., Karaman I., Maier H. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 8. С. 66–74.
- [4] Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 381 с.
- [5] Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge University PRESS, 1998. 284 p.
- [6] Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Коротаев А.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 1996. Т. 39. № 3. С. 5–32.
- [7] Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
- [8] Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Захарова Е.Г., Кириллов В.А., Ефименко С.П., Сехитоглу Х. // Докл. Академии наук. 2004. Т. 394. № 1. С. 54–57.
- [9] Sehitoglu H., Karaman I., Zhang X.Y., Chumlyakov Y., Maier H.J. // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 779–784.
- [10] Jia C.C., Ishida K., Nishizawa T. // Metal. Mater. Trans. A. 1994. V. 25. P. 473–485.