

05

Ориентационная и температурная зависимость сверхэластичности в монокристаллах FeNiCoAlTa, обусловленной обратимыми $\gamma-\alpha'$ -мартенситными превращениями

© И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, В.А. Кириллов,
I. Karaman, E. Cesari

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск, Россия

E-mail: i.v.kireeva@mail.ru

Department of Mechanical Engineering, Texas A&M University,
TX 77843, USA

Universitat de les Illes Balears, Departament de Fisica,
E-07122 Palma de Mallorca, Spain

Поступило в Редакцию 12 января 2011 г.

Представлены результаты исследования обратимых термоупругих $\gamma-\alpha'$ -мартенситных превращений (МП) при охлаждении/нагреве и под нагрузкой в монокристаллах Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Ta (at.%). Показано, что выделение дисперсных частиц γ' -фазы размером $d \leq 5$ nm приводит к термоупругим $\gamma-\alpha'$ -МП с малым температурным гистерезисом $\Delta T = 20$ K. Установлено, что в ориентации [001] достигаются максимальная величина сверхэластичности (СЭ) $\varepsilon_{SE} = 6.8\%$, минимальные значения механического гистерезиса $\Delta\sigma = 130$ МПа и большой температурный интервал СЭ $\Delta T_{SE} = 130$ K. В ориентации $[\bar{1}11]$, напротив, обнаружены малые значения $\varepsilon_{SE} = 2.0\%$, высокие значения $\Delta\sigma = 350-430$ МПа и узкий интервал $\Delta T_{SE} = 55$ K.

Высокопрочные сплавы на основе железа с эффектом памяти формы (ЭПФ) и СЭ представляют особый интерес для практического применения в качестве демпферов и сенсорных материалов в авиакосмической промышленности. Известно, что в сплавах на основе железа развиваются нетермоупругие МП из высокотемпературной ГЦК γ -фазы (ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка) в α -мартенсит, имеющий ОЦК (ОЦК — объемцентрированная кубическая решетка) или ОЦТ

(ОЦГ — объемцентрированная тетрагональная решетка) решетку. Выделение дисперсных частиц γ' -фазы, атомно-упорядоченной по типу $L1_2$ и когерентно связанной с высокотемпературной фазой в сплавах на основе железа, приводит к изменению кинетики МП от нетермоупругой к термоупругой [1,2]. С обратимыми термоупругими γ - α' -МП связаны ЭПФ и СЭ, которые были недавно обнаружены в текстурированных поликристаллах Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta-0.05%B (at.%) [3]. Впервые для поликристаллов сплавов на основе железа с острой текстурой $\langle 100 \rangle \{035\}$ и размером зерна $d < 400 \mu\text{m}$ при γ - α' -МП обнаружена СЭ $\varepsilon_{SE} = 13.6\%$ с аномально большими значениями механического гистерезиса $\delta\sigma = 550 \text{ MPa}$, причина которого остается не выясненной. Поэтому целью настоящей работы является исследование термоупругих γ - α' -МП и СЭ в монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (at.%) в зависимости от ориентации кристалла и температуры испытания при деформации растяжением. Исследования на монокристаллах необходимы для выяснения роли границ зерен в развитии γ - α' -МП под нагрузкой и установления ориентационной зависимости величины $\Delta\sigma$ и соответственно энергии ΔG_{dis} , рассеиваемой при γ - α' -МП.

Монокристаллы сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (at.%) выращивали в атмосфере гелия методом Бриджмена в тиглях из окиси магния. Старение проводили при $T = 973 \text{ K}$ при различных временах $t = 0-25 \text{ h}$ в атмосфере гелия с последующей закалкой водой. Температуры γ - α' -МП определяли по перегибам на кривой зависимости электросопротивления от температуры $\rho(T)$.

Экспериментально при исследовании зависимости $\rho(T)$ показано, что в закаленных кристаллах γ - α' -VG не наблюдается при изменении температуры от 373 до 77 K (рис. 1, кривая 1). После старения при $T = 973 \text{ K}$ и времени $t < 7 \text{ h}$ γ - α' -МП также не обнаружено на кривой зависимости $\rho(T)$. Наконец, старение при t от 7 до 20 h приводит к развитию γ - α' -МП (рис. 1, кривые 2-5). Анализ полученных кривых $\rho(T)$ показывает, что старение при $T = 973 \text{ K}$ в течение 7 h приводит к появлению термоупругого γ - α' -МП. Термоупругий характер γ - α' -МП доказывается, во-первых, in situ металлографическим исследованием поверхности кристаллов, когда при охлаждении на поверхности кристалла образуется α' -мартенсит, который полностью исчезнет при нагреве. Этому обратимому изменению структуры соответствует обратимое изменение $\rho(T)$ с небольшим температурным

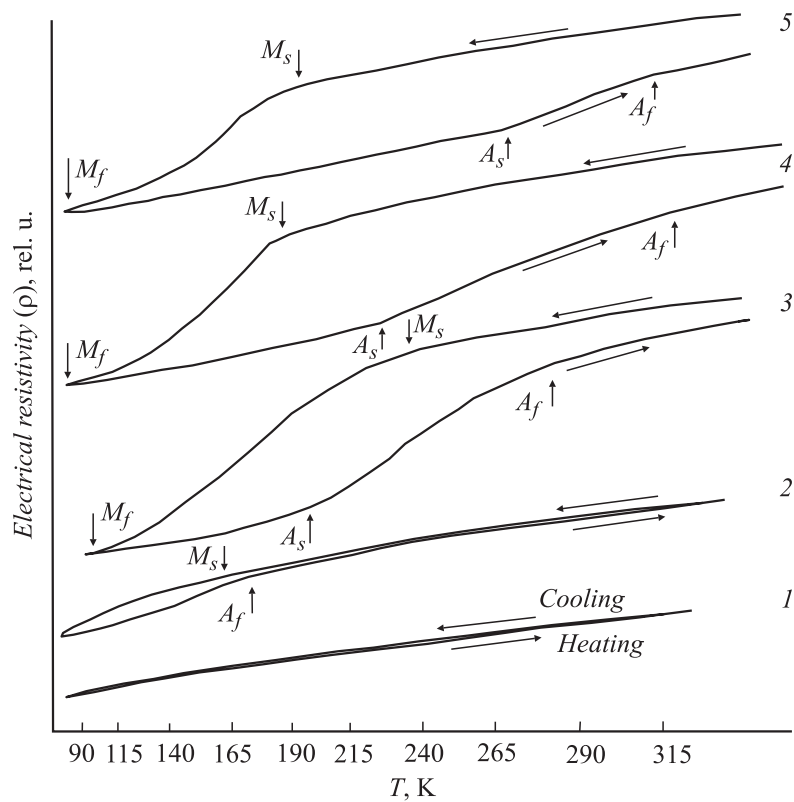


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Cr–11.5%Al–2.5%Ta (at.%) после различных термических обработок: 1 — закалка от 1523 К; 2 — старение при 973 К, 7h; 3 — старение при 973 К, 10 h; 4 — старение при 973 К, 15 h; 5 — старение при 973 К, 20 h.

гистерезисом $\Delta = A_f - M_s = 20$ К ($A_f = 180$ К — температура конца обратного γ - α' -МП при нагреве, $M_s = 160$ К — температура начала прямого γ - α' -МП при охлаждении) (рис. 1, кривая 2). Во-вторых, $M_s < A_s$ (A_s — температура начала обратного γ - α' -МП при нагреве) и, следовательно, согласно [1], в кристалле накапливается упругая энергия

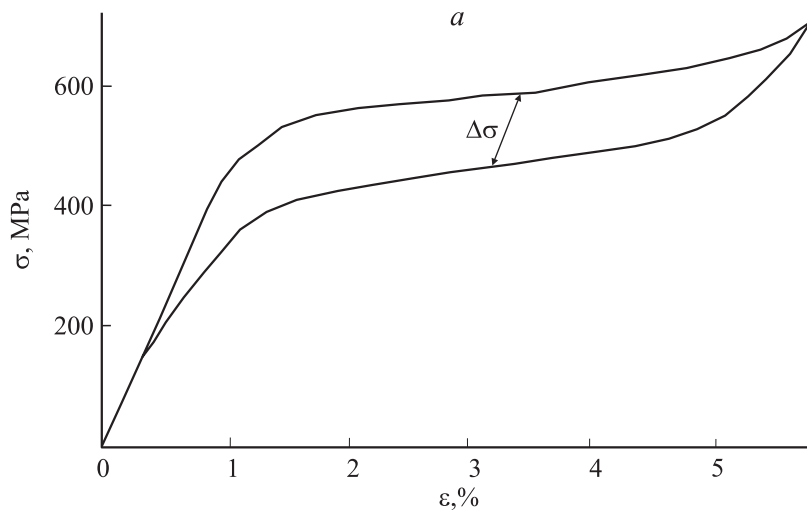


Рис. 2. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Cr–11.5%Al–2.5%Ta (at.%) при деформации растяжением при $T = 210$ К; $A_f = 180$ К; *a* — кристаллы [001], деформация после первого цикла; *b* — кристаллы $[\bar{1}11]$.

ΔG_{el} , которая не релаксирует из-за высокого уровня прочностных свойств высокотемпературной фазы. Это в свою очередь определяет малые значения гистерезиса $\Delta T = 20$ К. В этом структурном состоянии $\Delta T = 20$ К. В этом структурном состоянии $\Delta G_{el} > 2\Delta G_{dis}$, что следует из термодинамического анализа МП [4]. Электронно-микроскопические исследования показали, что выделение при старении в течение 7 h мелких дисперсных частиц γ' -фазы размером 5 nm приводит к развитию термоупругих обратимых γ - α' -МП.

На рис. 2 представлены $\sigma(\varepsilon)$ -кривые при деформации растяжением монокристаллов [001] и $[\bar{1}11]$ при $T = 210$ К. Видно, что для обеих ориентаций наблюдаются замкнутые петли гистерезиса, типичные для сплавов, испытывающих термоупругие γ - α' -МП под нагрузкой. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$, напряжения σ_{cr} для начала развития γ - α' -МП под нагрузкой, величина обратимой деформации ε_{SE} оказываются зависящими от ориентации кристалла и температуры испытания. В кристаллах [001] при $T = 210$ К напряжения σ_{cr} , необ-

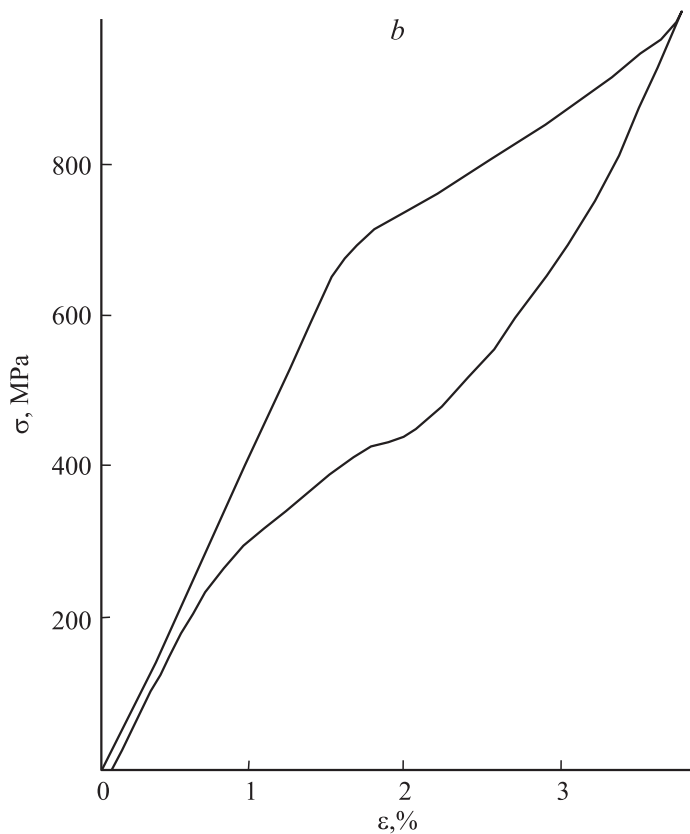


Рис. 2 (продолжение).

ходимые для начала МП под нагрузкой, оказываются меньше, чем для кристаллов $[\bar{1}11]$. Максимальное значение СЭ в кристаллах $[\bar{1}11]$ оказывается равным 2.0%, и эта деформация оказывается близкой к теоретически рассчитанным значениям деформации решетки $\epsilon_0 = 2.1\%$, в кристаллах данной ориентации при γ - α' -МП [3]. В кристаллах $[001]$ оценка дает $\epsilon_0 = 8.7\%$, а максимальные экспериментальные значения СЭ при циклировании $\epsilon_{SE} = 6.8\%$. Необходимо подчеркнуть, что для сохранения сплошности образца его не деформировали больше 6.8%

и, следовательно, максимальные значения ε_{SE} могут превышать 6.8%. Величина $\Delta\sigma$ в кристаллах [001] равна 130 МПа, что в 2.5–3 раза меньше, чем для кристаллов $[\bar{1}11]$ ($\Delta\sigma[\bar{1}11] = 350\text{--}430$ МПа) и для поликристаллов, где $\Delta\sigma = 550$ МПа [3].

На рис. 3 представлены результаты исследований температурной зависимости напряжений $\sigma_{cr}(T)$, необходимых для начала $\gamma\text{--}\alpha'$ -МП под нагрузкой, температурного интервала СЭ ΔT_{SE} и механического гистерезиса $\Delta\sigma(T)$ для кристаллов [001] и $[\bar{1}11]$ при растяжении в интервале температур $T = 173\text{--}373$ К. Видно, что $\sigma_{cr}(T)$ возрастает с увеличением T -испытания, и эта зависимость оказывается близкой к линейной зависимости, вытекающей из термодинамического анализа развития МП под нагрузкой [5]:

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

Здесь ΔH — изменение энтальпии при $\gamma\text{--}\alpha'$ -МП; ε_0 — деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 — температура химического равновесия γ - и α' -фаз.

Используя соотношение (1), проведем сравнение экспериментальных и теоретических значений $\alpha = d\sigma_{cr}(T)/dT$ для кристаллов с осью растяжения [001] и $[\bar{1}11]$, учитывая, что T_0 и ΔH не зависят от ориентации кристалла. Их рис. 3 определены экспериментальные значения $\alpha_{exp}[\bar{1}11] = 10.9$ МПа/К и $\alpha_{exp}[001] = 3.5$ МПа/К и их отношение $\alpha_{exp}[\bar{1}11]/\alpha_{exp}[001] = 3.1$. Отношение теоретических величин $\alpha_{theory}[\bar{1}11]/\alpha_{theory}[001]$ будет равно отношению $\varepsilon[001]/\varepsilon_0[\bar{1}11] = 4.1$ ($\varepsilon_0[\bar{1}11] = 2.1\%$ и $\varepsilon_0[001] = 8.7\%$) [3], что следует из соотношения (1). Теоретически ожидаемое отношение величин $\alpha_{theory}[\bar{1}11]/\alpha_{theory}[001]$ оказывается близким к отношению экспериментально наблюдаемых величин $\alpha_{exp}[\bar{1}11]/\alpha_{exp}[001]$. Следовательно, ориентационная зависимость термоупругих $\gamma\text{--}\alpha'$ -МП под нагрузкой описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса [5].

Температурный интервал СЭ ΔT_{SE} в кристаллах [001] равен 130 К, а в $[\bar{1}11]$ — 55 К. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ для кристаллов [001] при $193\text{ К} < T < 300\text{ К}$ не зависит от T — $\Delta\sigma = 130$ МПа, а при $T > 300\text{ К}$ возрастает до $\Delta\sigma = 200$ МПа. В кристаллах $[\bar{1}11]$ $\Delta\sigma$ увеличивается с ростом температуры от 350 МПа при $T = 196\text{ К}$ до 430 МПа при $T = 248\text{ К}$.

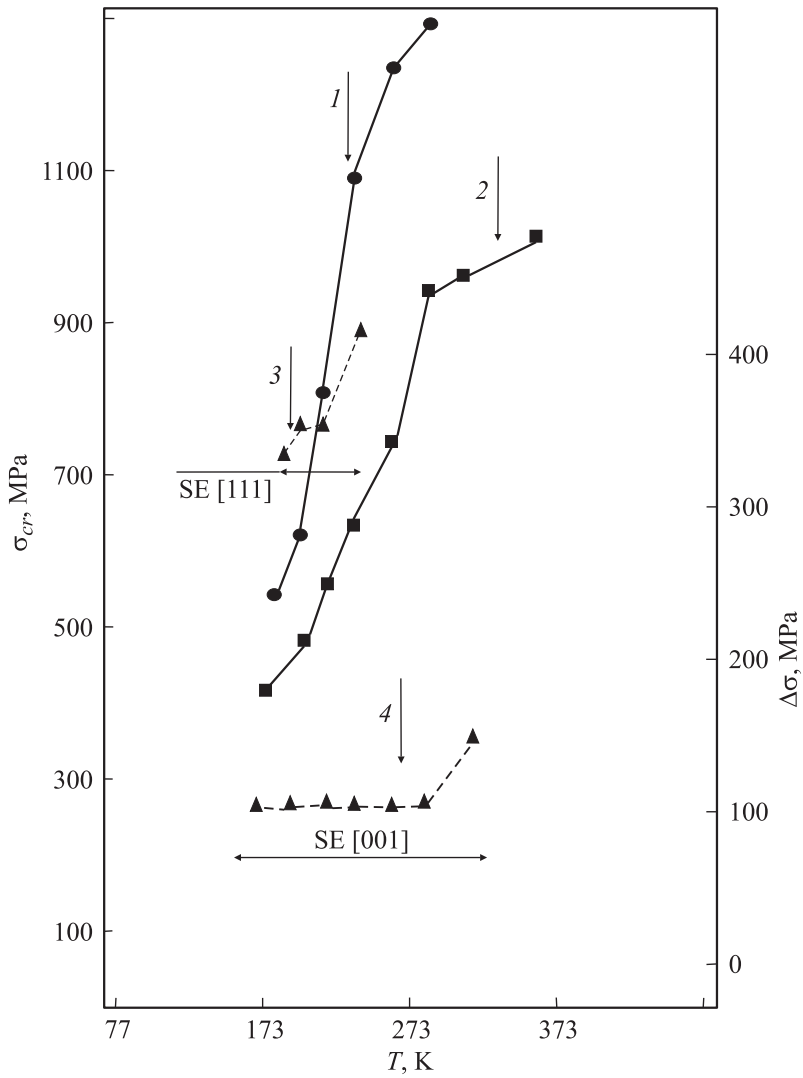


Рис. 3. Температурная зависимость осевых напряжений σ_{cr} и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в монокристаллах сплава Fe–28%Ni–17%Cr–11.5%Al–2.5%Ta (at.%) при деформации растяжением: 1, 2 — σ_{cr} ; 3, 4 — $\Delta\sigma$; 1, 3 — кристаллы $[\bar{1}11]$; 2, 4 — кристаллы $[001]$.

Ориентационная зависимость температурного интервала СЭ и величины $\Delta\sigma$ связана с двумя обстоятельствами: во-первых, с ориентационной зависимостью напряжений σ_{cr} , необходимых для начала γ - α' -МП под нагрузкой и, во-вторых, с ориентационной зависимостью прочностных свойств высокотемпературной фазы. Диссипация энергии ΔG_{dis} при обратимых γ - α' -МП и величина $\Delta\sigma$ будет определяться процессами локального пластического течения, происходящего одновременно с мартенситным переходом. Можно предположить, что в кристаллах [001] реализуются более благоприятные для подавления процессов диссипации энергии условия, чем для кристаллов $[\bar{1}11]$. Это низкие значения σ_{cr} для образования мартенсита под нагрузкой и высокие значения напряжений σ_{cr} для пластической деформации высокотемпературной фазы [5,6]. первое условие вытекает из соотношения (1), из которого следует, что $\sigma_{cr}[001] < \sigma_{cr}[\bar{1}11]$ в исследованном температурном интервале развития γ - α' -МП под нагрузкой. Второе условие требует дополнительной экспериментальной проверки, когда при высоких температурах испытания будет достигнута температура M_d , при которой напряжения, необходимые для начала МП под нагрузкой, будут равны напряжению пластической деформации высокотемпературной фазы. При деформации растяжением провести такие эксперименты не просто из-за достижения уже при $T = 300$ К в кристаллах [001] $\sigma_{cr} = 950$ МПа, а в $[\bar{1}11]$ — $\sigma_{cr} = 1200$ МПа. Эти напряжения оказываются близкими к теоретической прочности $\sim G/10 - G/20$ и равны соответственно $G/70$ для кристаллов $[\bar{1}11]$ и $G/90$ для [001]. Для решения этой проблемы представляют интерес эксперименты по сжатию этих кристаллов.

Итак, на монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Ta (at.%) впервые обнаружена ориентационная зависимость величины СЭ, температурного интервала СЭ ΔT_{SE} и величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ при развитии γ - α' -МП под нагрузкой. Низкие значения $\Delta\sigma$ в монокристаллах [001] по сравнению с $\Delta\sigma = 550$ МПа в текстурированных поликристаллах $\langle 100 \rangle \{035\}$ связаны с влиянием границ зерен на процессы рассеяния энергии при развитии γ - α' -МП под нагрузкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов, РФФИ № 09-08-92501-ИК_а, 10-08-92501-ИК_а, 10-03-00154_а. CRDF RUE1-2940-TO-09 RUE1-2983-TO-10.

Список литературы

- [1] *Кокорин В.В.* Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
- [2] *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.
- [3] *Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R., Sutou Y., Omori T., Ishida K.* // Science. 2010. V. 327. N 3. P. 1488–1490.
- [4] *Daroczi L., Palanki Z., Szabo S., Beke D.L.* // Mater. Sci. Eng. 2004. V. 378. P. 274–277.
- [5] *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape memory materials. Cambridge University PRESS, 1998. 284 p.
- [6] *Kuramoto S., Furuta T., Nagasako N., Horita Z.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 211901 (1–3).