

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  $[\bar{1}11]$ ,  $[\bar{1}23]$  и  $[011]$ , обнаружена отрицательная температурная зависимость напряжений начала мартенситного превращения ОЦК–ГЦК ( $\sigma_{Ms}$ ) 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  $[\bar{1}23]$  в температурном интервале 203–573 К, тогда как в ориентации  $[\bar{1}11]$  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 ( $X = Ta, Nb, Ti$ ) 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  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  — изменение энтальпии и энтропии на единицу объема при МП соответственно,  $T_0$  — температура равновесия фаз,  $\varepsilon_0$  — деформация превращения [1,2]. В последнее время в сплавах Fe–Mn–Al–Ni–X ( $X = C, Ti, Mo, Cr$ ) установлено, что величина  $\alpha$  уменьшается до 0.5 МПа/К, а при легировании хромом с концентрацией  $C_{Cr}$  более 5 at.% величина  $\alpha$  равна нулю или даже имеет отрицательное значение [3–11]. Такая необычная температурная зависимость  $\sigma_{Ms}(T)$ , когда напряжения  $\sigma_{Ms}$  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].

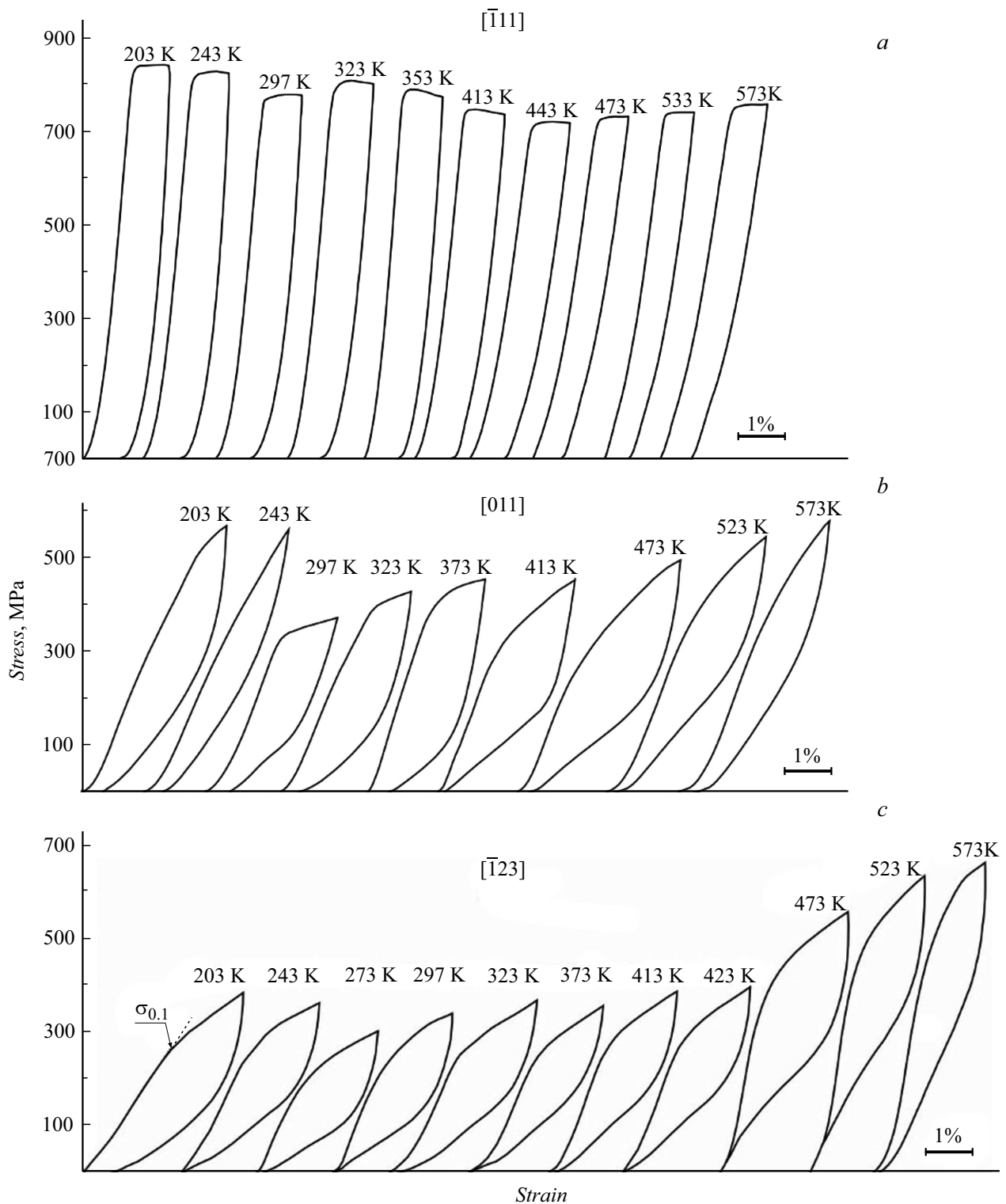
В настоящей работе на монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr (at.%) ставилась задача исследовать влияние ориентации кристаллов на температурный интервал проявления эффекта СЭ, максимальную величину СЭ и температурную зависимость  $\sigma_{Ms}(T)$  при сжатии. Для исследования были выбраны ориентации  $[\bar{1}11]$ ,  $[\bar{1}23]$  и  $[011]$ , в которых значение  $\varepsilon_0$  при сжатии для монокристаллов сплава Fe–Mn–Al–Ni–Cr

с концентрацией хрома  $C_{Cr} = 5–7$  at.% различно:  $\varepsilon_0([\bar{1}11]) = 2\%$ ,  $\varepsilon_0([011]) = 6\%$ ,  $\varepsilon_0([\bar{1}23]) = 8.5\%$  [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  $\beta$ -фазы с упорядоченной по типу B2 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  $[\bar{1}23]$



**Рис. 1.** Температурный интервал проявления эффекта сверхэластичности в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии. *a* — ориентация  $[\bar{1}11]$ , *b* —  $[011]$ , *c* —  $[\bar{1}23]$ .

в температурном интервале 203–573 К и отсутствует в монокристаллах с осью сжатия  $[\bar{1}11]$ . Монокристаллы с осью сжатия  $[011]$  и  $[\bar{1}23]$  являются кристаллами с высокотемпературным эффектом СЭ, так как в них эффект СЭ наблюдается при температурах выше 373 К.

В ориентации  $[011]$  максимальная величина СЭ составляла 2.8% при общей заданной деформации 3.5% в цикле нагрузка-разгрузка, а в ориентации  $[\bar{1}23]$  достигала 3.9% при деформации 4.3% в цикле нагрузка-разгрузка (рис. 2).

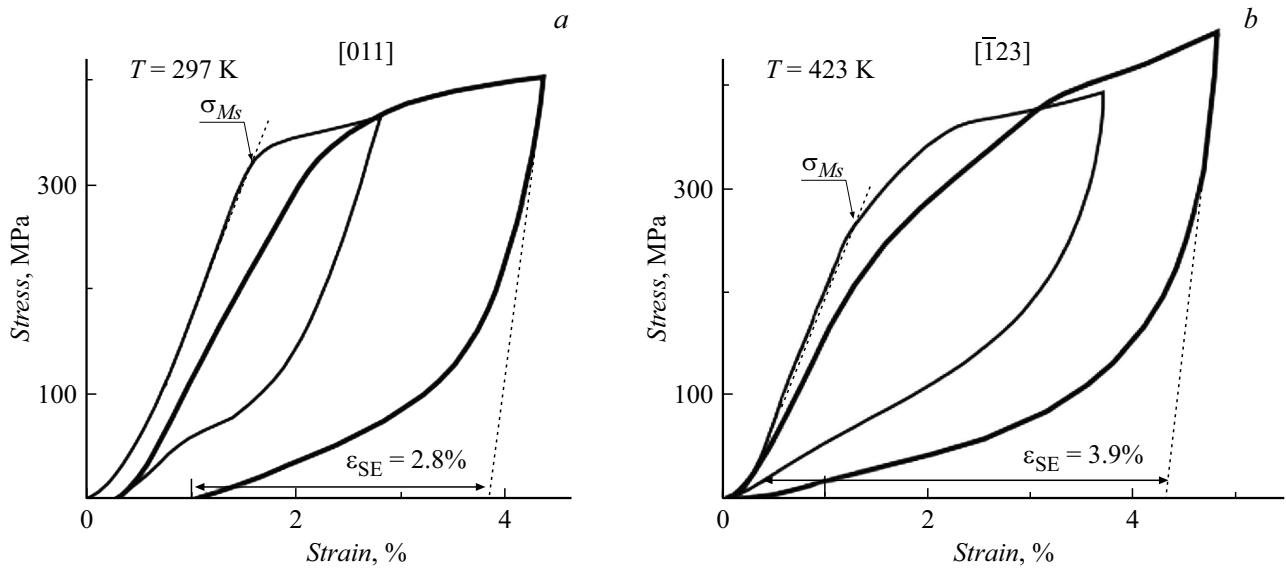


Рис. 2. Максимальная величина эффекта сверхэластичности в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии. *a* — ориентация [011], *b* — [1̄23].

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  $\sigma_{Ms}$ . Так, например, при  $T = 243$  К  $\sigma_{Ms}([\bar{1}11]) = 800$  МПа,  $\sigma_{Ms}([011]) = 400$  МПа и  $\sigma_{Ms}([\bar{1}23]) = 250$  МПа. Согласно соотношению (1), напряжения  $\sigma_{Ms}$  должны зависеть от деформации превращения  $\varepsilon_0$ , так как величина  $\alpha$  пропорциональна

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

$$\varepsilon_0([\bar{1}11]) = 2\% < \varepsilon_0([011]) = 6\% < \varepsilon_0([\bar{1}23]) = 8.5\%.$$

Это в соответствии с соотношением (1) объясняет, почему  $\sigma_{Ms}([\bar{1}11]) > \sigma_{Ms}([011]) > \sigma_{Ms}([\bar{1}23])$  [1–5]. Монокристаллы с осью сжатия [1̄11] имеют во всем исследованном температурном интервале наибольшие напряжения  $\sigma_{Ms}$ , которые в 1.5–2.5 раза превышают напряжения  $\sigma_{Ms}$  в ориентациях [011] и [1̄23]. Предполагается, что высокие напряжения  $\sigma_{Ms}$  в ориентации [1̄11] 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  $\Delta G_{diss}$ , уменьшению запасенной упругой энергии  $\Delta G_{el}$  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  $\alpha$ . В интервале 203–(275–300) К (интервал I) напряжения  $\sigma_{Ms}$  уменьшаются с ростом температуры, и величина  $\alpha$  имеет отрицательный знак:  $\alpha = -0.28$  МПа/К в ориентации [1̄11],  $\alpha = -0.98$  МПа/К в ориентации [011] и  $\alpha = -0.56$  МПа/К в ориентации [1̄23]. Интервал (275–300)–325 К (интервал II) характеризуется ростом напряжений  $\sigma_{Ms}$  с увеличением температуры, и величина  $\alpha$  имеет положительный знак:  $\alpha = +0.29$  МПа/К в ориентации [1̄11],  $\alpha = +1.21$  МПа/К в ориентации [023] и  $\alpha = +0.68$  МПа/К ориентации [1̄23]. В интервале 325–(425–475) К (интервал III) напряжения  $\sigma_{Ms}$  либо остаются неизменными, либо уменьшаются с ростом температуры, и величина  $\alpha$  становится равной нулю или

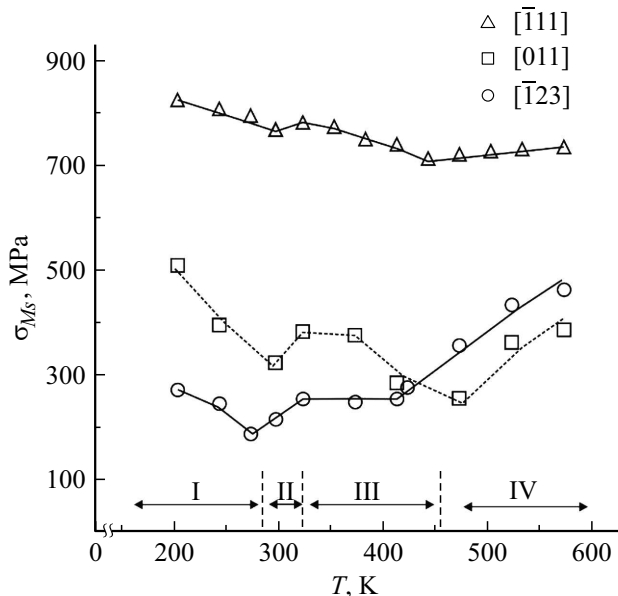


Рис. 3. Температурная и ориентационная зависимость напряжений начала мартенситного превращения ОЦК–ГЦК в монокристаллах сплава Fe–33Mn–11Al–7Ni–6Cr при сжатии. Римскими цифрами отмечены температурные интервалы.

вновь имеет отрицательное значение:  $\alpha = -0.28$  МПа/К в ориентации  $[\bar{1}11]$ ,  $\alpha = -0.62$  МПа/К в ориентации  $[011]$  и  $\alpha = 0$  МПа/К в ориентации  $[\bar{1}23]$ . Интервал (425–475)–573 К (интервал IV), как и температурный интервал II, характеризуется ростом напряжений  $\sigma_{Ms}$  с увеличением температуры, и величина  $\alpha$  имеет положительный знак:  $\alpha = +0.08$  МПа/К в ориентации  $[\bar{1}11]$ ,  $\alpha = +0.72$  МПа/К в ориентации  $[011]$  и  $\alpha = +0.66$  МПа/К в ориентации  $[\bar{1}23]$ . 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  $\alpha$  [3,4]. Следовательно, согласно соотношению (1), изменение энтропии  $\Delta S$  при МП ОЦК–ГЦК в этих температурных интервалах имеет положительное значение [1–4]. Такое необычное поведение, а именно уменьшение напряжений  $\sigma_{Ms}$  с ростом температуры испытания, связано с влиянием магнитных превращений на величину  $\Delta S$  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  $[\bar{1}11]$ ,  $[\bar{1}23]$  и  $[011]$ , впервые показано, что напряжения  $\sigma_{Ms}$  начала МП ОЦК–ГЦК и проявление эффекта СЭ зависят от ориентации кристалла. В монокристаллах с осью сжатия  $[\bar{1}23]$  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  $[\bar{1}11]$  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  $\sigma_{Ms}$  уменьшаются с ростом температуры, и величина  $\alpha$  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

- [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