

0-798295

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



**Тимофеева Екатерина Евгеньевна**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ, ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ Ni-Fe-Ga-(Co)**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», в Сибирском физико-техническом институте имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Чумляков Юрий Иванович**

**Научный консультант:** кандидат физико-математических наук, доцент  
**Панченко Елена Юрьевна**

**Официальные оппоненты:**

**Старенченко Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», декан общеобразовательного факультета

**Иванов Юрий Федорович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория плазменной эмиссионной электроники, ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Томск)

Защита состоится «20» декабря 2012 г. в 14<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «15» ноября 2012 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000758161

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ивонин Иван Варфоломеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Функциональные сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (МП), такие как Ti-Ni, Cu-Zn-Al и др., находят применение в медицине и различных отраслях машиностроения благодаря способности испытывать большие обратимые деформации при изменении температуры и приложении нагрузки. Для увеличения эксплуатационных возможностей данного класса материалов в настоящее время проводятся исследования, направленные на поиск сплавов с высокотемпературной сверхэластичностью (СЭ), испытывающих обратимые МП при высоких температурах ( $T > 373$  К). Критерий проявления высокотемпературной СЭ до сих пор не разработан, и максимальные температуры, при которых наблюдаются обратимые МП, не превышают 450 К [1]. Кроме воздействия полей температур и напряжений, в ферромагнитных сплавах с термоупругими МП обратимые деформации возможно индуцировать приложением магнитного поля, что позволяет применять данные материалы в качестве уникальных датчиков, актуаторов, в микромеханике и микросистемной технике. Широко изученные сплавы Ni-Mn-Ga, на которых в 1996 г. впервые была обнаружена магнитоиндуцированная деформация [2], из-за низкой пластичности не находят широкого практического применения. Таким образом, необходим поиск новых сплавов, обладающих оптимальным комплексом свойств для проявления высокотемпературной СЭ и магнитоиндуцированной деформации: высокой прочностью и пластичностью, низкими критическими напряжениями движения двойниковых границ в мартенсите, высокой константой магнитокристаллической анизотропии.

Сплавы на основе Ni-Fe-Ga-(Co) являются перспективными ферромагнитными материалами с термоупругими МП. Исследования Ni-Fe-Ga, представленные в работах [3, 4], показали, что данные сплавы испытывают межмартенситные  $L2_1$ - $10M$ - $14M$ - $L1_0$  превращения, характеризуются низкими напряжениями движения двойниковых границ в мартенсите и большим ресурсом деформации решетки до 13,5 %. За счет выделения дисперсных частиц при старении в этих сплавах можно управлять температурами МП, температурой Кюри, повышать коэффициент магнитокристаллической анизотропии при легировании кобальтом. Однако систематических исследований закономерностей развития МП под нагрузкой, эффекта памяти формы (ЭПФ) и СЭ на сплавах Ni-Fe-Ga-(Co) к моменту постановки задачи проведено не было.

Подобные исследования необходимо проводить на монокристаллах, так как поликристаллы сплавов Гейслера хрупко разрушаются по границам зерен при развитии МП вследствие больших значений параметра анизотропии кристаллов. Использование монокристаллов позволит, во-первых, изменять ориентацию, варьировать уровень напряжений образования мартенсита, предел текучести высокотемпературной фазы и исследовать их роль в создании условий для высокотемпературной СЭ. Во-вторых, даст возможность исключить влияние границ зерен на процессы зарождения кристаллов мартенсита и выделение частиц второй фазы при термических обработках. В-третьих, впервые исследовать последовательность межмартенситных превращений под нагрузкой в зависимости от ориентации и способа деформации и получить ряд новых экспериментальных данных, связанных с развитием МП в однофазных и гетерофазных монокристаллах ферромагнитных сплавов Ni-Fe-Ga-(Co).

**Цель работы.** Выяснить закономерности развития термоупругих МП, исследовать зависимость ЭПФ и СЭ, критических напряжений образования мартенсита, механического гистерезиса от ориентации кристалла, способа деформации – растяжения/сжатия и температуры старения в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %).

### Научная повизна работы

1. Экспериментально установлена ориентационная зависимость и асимметрия критических напряжений образования мартенсита при изменении способа деформации в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Впервые дано теоретическое обоснование зависимости критических напряжений образования мартенсита от способа деформации – растяжения/сжатия, основанное на обобщенном уравнении Клапейрона – Клаузиуса, где учитывается дополнительный вклад в деформацию превращения, связанный с разницей эффективных модулей упругости аустенита и мартенсита и высоким уровнем критических напряжений образования мартенсита.

2. Впервые на монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) проведено исследование последовательности  $L_{21}$ -14M- $L_{10}$  МП в зависимости от уровня приложенных напряжений, температуры испытания, ориентации и способа деформации. В монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  после роста во всех исследованных ориентациях при растяжении и сжатии в температурном интервале от  $M_s$  (температура начала МП при охлаждении) до 330 К ÷ 360 К имеет место последовательность  $L_{21}$ -14M- $L_{10}$  МП под нагрузкой, которая при повышении температуры  $T > 360$  К меняется на  $L_{21}$ - $L_{10}$ . Выявлены условия появления стадийности на зависимости  $\sigma_c(T)$ , связанные с изменением последовательности развития МП под нагрузкой: две стадии с различными значениями  $\alpha = d\sigma_c/dT$  наблюдаются, если деформация превращения при  $L_{21}$ -14M МП оказывается меньше, чем при  $L_{21}$ - $L_{10}$  МП для данной ориентации и способа деформации; если деформация превращения при образовании 14M- и  $L_{10}$ -мартенситов одинакова, наблюдается одна стадия.

3. Впервые обнаружена СЭ в температурном интервале от 300 К до 720 К в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Выявлены необходимые условия для проявления высокотемпературной СЭ в широком интервале температур: сочетание высоких прочностных свойств высокотемпературной фазы и низких критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой  $\sigma_c$ , которые слабо увеличиваются с ростом температуры. Эти условия реализуются при растяжении [001]- и [012]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%), в которых на зависимости критических напряжений от температуры  $\sigma_c(T)$  наблюдаются две стадии и значения  $\alpha = d\sigma_c/dT$  для второй стадии при  $T > 360$  К не превышают 0,6 МПа/К.

4. Установлена немонотонная зависимость величины механического гистерезиса от температуры испытания в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%), ориентированных вдоль [001]- и [012]-направлений, при деформации растяжением. Впервые обнаружено anomальное уменьшение механического гистерезиса до  $\Delta\sigma = 1 \div 5$  МПа в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (ат.%) и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) при деформации растяжением.

5. Экспериментально показано, что при отжигах монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (ат.%) при  $T \geq 773$  К происходит выделение частиц  $\gamma$ -фазы размерами от 30 нм до 25 мкм. Частицы более 300 нм приводят к изменению последовательности МП от  $L_{21}$ -14M- $L_{10}$  к B2- $L_{10}$ , увеличению значений коэффициента деформационного упрочнения, изменению морфологии мартенсита охлаждения (измельчению кристаллов), появлению сильной зависимости механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  от величины заданной деформации.

**Научно-практическая ценность работы.** Установленные закономерности развития термоупругих мартенситных и межмартенситных превращений при охлаждении/нагреве и под нагрузкой в монокристаллах Ni-Fe-Ga и Ni-Fe-Ga-Co при изменении ориентации, способа деформации и режима термической обработки будут использованы для развития теории термоупругих МП в ферромагнитных монокристаллах.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности их применения при разработке ферромагнитных материалов с заданными параметрами: уровнем критических напряжений образования мартенсита, величиной обратимой деформации, величиной механического гистерезиса, температурным интервалом наблюдения высокотемпературной СЭ.

Данная диссертационная работа выполнена в соответствии с программой НИР, проводимой по грантам РФФИ 09-03-00103-а «Разработка способов оптимизации наноструктуры и термомеханических свойств магнитоуправляемых монокристаллов  $L_2$ -интерметаллидов с термоупругими мартенситными превращениями»; РФФИ 06-08-08011-офи «Разработка новых ферромагнитных монокристаллов с высокотемпературными эффектами памяти формы и сверхэластичности»; ГК № 16.740.11.0462 «Создание и исследование монокристаллов новых ферромагнитных интерметаллидов Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al с высокотемпературной сверхэластичностью и памятью формы»; ФЦП ГК № 14.740.11.0258 «Создание магнитоуправляемых нанокмозитов с высокой циклической стабильностью функциональных свойств на основе  $B_2(L_2)$ -монокристаллов с мартенситными превращениями»; по программе «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия МП НТС ГК №25283р/7737, №7057р/9611 «Разработка нового класса многофункциональных материалов с эффектом памяти формы и высокотемпературной сверхэластичностью на основе монокристаллов Ni-Fe-Ga»; ФЦП ГК №14.740.11.0480 «Разработка физических принципов конструирования монокристаллов Ni-Fe-Ga-(Co) с высокотемпературной обычной и магнитоуправляемой сверхэластичностью путем оптимизации термомеханических свойств»; по госзаданию Министерства образования и науки РФ, рег. номер 2.4162.2011, РК 01201256279 «Ферро-, метамагнитные, наноструктурированные гетерофазные сплавы с обычным и магнитным эффектом памяти формы и высокими упругопластическими свойствами».

#### **Положения выносимые на защиту**

1. Экспериментально обнаруженная зависимость критических напряжений образования мартенсита, стадийности развития  $L_2$ - $14M$ - $L_1$  мартенситных превращений под нагрузкой, величины эффекта памяти формы и сверхэластичности от ориентации и способа деформации – растяжения/сжатия, в монокристаллах ферромагнитных сплавов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Теоретическое обоснование зависимости критических напряжений образования мартенсита от ориентации и способа деформации – растяжения/сжатия, основанное на обобщенном уравнении Клапейрона – Клаузиуса с учетом разницы эффективных модулей упругости аустенита и мартенсита.

2. Впервые обнаруженная сверхэластичность в температурном интервале от 300 К до 720 К в монокристаллах ферромагнитных сплавов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Условия для наблюдения высокотемпературной сверхэластичности в широком интервале температур определяются сочетанием высокопрочного состояния аустенитной фазы, низких критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой и их слабым увеличением с ростом температуры и достигаются за счет выбора ориентации вдоль [001]- и [012]-направлений и способа деформации – растяжением.

3. Закономерности изменения величины механического гистерезиса с ростом температуры испытания в зависимости от ориентации кристалла и способа деформации – увеличение, немонотонный характер изменения и постоянство механического гистерезиса в монокристаллах ферромагнитных сплавов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (ат.%) и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Уменьшение механического гистерезиса до  $1 \div 5$  МПа в температурном интервале  $370 \div 470$  К при деформации растяжением в монокристаллах, ориентированных вдоль [001]-направления.

4. Экспериментально установленные в состаренных монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  (ат.%) закономерности изменения температур мартенситных превращений, морфологии кристаллов мартенсита, последовательности развития  $L2_1(B2)$ - $14M$ - $L1_0$  мартенситных превращений под нагрузкой, величины механического гистерезиса в зависимости от кристаллической структуры высокотемпературной фазы и механизмов взаимодействия кристаллов мартенсита с дисперсными частицами  $\gamma$ -фазы различного размера – включение когерентных наноразмерных частиц в кристаллы мартенсита или генерация вариантов мартенсита вблизи поверхности раздела «частица – матрица» при увеличении размера частиц более 300 нм.

**Достоверность** результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается применением современных методов экспериментального исследования, всесторонним анализом полученных результатов на основе современных представлений физики конденсированного состояния, анализом литературных данных и согласованностью полученных результатов с данными других авторов.

**Личный вклад автора.** Лично диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, проведены теоретические расчеты. Совместно с научным руководителем и консультантом осуществлялись постановка задачи, обсуждение результатов, формулировка выводов и положений, выносимых на защиту, написание научных статей по теме диссертации, исследование микроструктуры монокристаллов на электронном просвечивающем микроскопе.

**Апробация работы.** Материалы диссертации доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях и семинарах: Европейском симпозиуме по мартенситным превращениям «ESOMAT 2012» (Санкт-Петербург, 2012); Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному моделированию и разработке новых материалов (Томск, 2011, 2009); XIX петербургских чтениях по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2010); V Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2010); Первых московских чтениях по проблемам прочности (Москва, 2009); 3rd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (Dresden, 2011); Международном форуме по нанотехнологиям «RUSNANOTECH» (Москва, 2009); European Symposium on Martensitic transformations «ESOMAT» (Prague, 2009); Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2009); Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2007-2010); Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (Томск, 2007-2009); Российской студенческой конференции «Физика твердого тела» (Томск, 2008, 2012); Всероссийской молодежной школе по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, 2007).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 46 работ: 8 статей в рецензируемых журналах, из них 1 – в зарубежном журнале, 7 – в журналах из перечня ВАК; 23 статьи в сборниках трудов и материалов конференции; 15 тезисов докладов. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы. Работа содержит 195 страниц, включая 134 рисунка, 27 таблиц. Библиографический список состоит из 151 источника.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана краткая характеристика современного состояния проблемы, обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, представлены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 «Термоупругие мартенситные превращения в ферромагнитных сплавах» дан обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных термодинамическому и кристаллографическому описанию термоупругих МП при охлаждении/нагреве, под действием нагрузки и магнитного поля. Рассмотрены механизмы СЭ, обычного и магнитного ЭПФ.

В главе 2 «Постановка задачи, обоснование выбора материала для исследования. Методика эксперимента», исходя из анализа литературы, дано обоснование выбора материала, сформулированы цель и задачи исследования, представлена методика эксперимента. Для поиска состояний монокристаллов Ni-Fe-Ga и Ni-Fe-Ga-Co, отличающихся оптимальным набором свойств для наблюдения высокотемпературной СЭ и магнитоиндуцированных деформаций, необходимо проведение систематических исследований закономерностей развития термоупругих МП при охлаждении/нагреве и под растягивающей/сжимающей нагрузкой. Таких исследований механических и функциональных свойств на монокристаллах Ni-Fe-Ga и Ni-Fe-Ga-Co проведено не было, что связано с трудностью получения крупных кристаллов. На момент постановки задачи была известна всего одна работа по исследованию механических свойств в монокристаллах Ni-Fe-Ga, которая показывает высокую эффективность их использования [3]. Технология роста, разработанная в Сибирском физико-техническом университете по методу Бриджмена, позволяет получать монокристаллы Ni-Fe-Ga и Ni-Fe-Ga-Co крупных размеров. В работе ставились нижеперечисленные конкретные задачи.

1. Вырастить монокристаллы  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%).
2. Изучить зависимость критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой от ориентации и способа деформации – растяжения/сжатия в монокристаллах сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) в исходном состоянии после роста.
3. Исследовать влияние ориентации, способа деформации – растяжения/сжатия, температуры испытания и химического состава на величину ЭПФ, СЭ, последовательность МП под нагрузкой, величину механического гистерезиса в монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%).
4. Выяснить зависимость температурного интервала СЭ от способа деформации – растяжения/сжатия и ориентации монокристаллов. Определить условия наблюдения высокотемпературной СЭ в монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%).
5. Установить закономерности изменения температур МП, последовательности развития превращений под нагрузкой, уровня критических напряжений образования мартенсита в зависимости от размера дисперсных частиц, выделяющихся при термических обработках, в монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  (ат.%).

В работе использовали следующие методы исследования: рентгеноструктурный анализ (Дрон-3, Philips X'Pert System Powder с приставкой для вращения монокристаллов); растровую электронную микроскопию (Philips SEM 5150); измерение зависимости электросопротивления от температуры; механические испытания (установка «Поляны», вакуумная установка для испытаний при температурах выше 363 К, электромеханическая испытательная машина Instron VHS 3360, установка для измерения ЭПФ при охлаждении/нагреве под постоянной нагрузкой); оптическую микроскопию (Эпитип-2, Olympus GX-71); электронную микроскопию тонких фольг (ЭМ-125, Philips CM-12 и Philips CM 200, позволяющий проводить in-situ охлаждение/нагрев в колонне микроскопа).

В главе 3 «Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах Ni-Fe-Ga и Ni-Fe-Ga-Co» представлены результаты исследования механических и функциональных свойств монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) при из-

менения температуры и под нагрузкой: в разделах 3.1–3.4 объектом исследований являлись монокристаллы в исходном состоянии после роста без дополнительных термообработок, в разделе 3.5 – монокристаллы после термических обработок.

В разделе 3.1 показано, что при охлаждении в свободном состоянии исходные монокристаллы испытывают одностадийные МП из высокотемпературной упорядоченной  $L2_1$ -фазы в слоистый модулированный  $14M$ -мартенсит (рисунок 1). Температуры прямого ( $M_s = 273 (\pm 2)$  К,  $M_f = 271 (\pm 2)$  К) МП и обратного ( $A_s = 280 (\pm 2)$  К,  $A_f = 284 (\pm 2)$  К) МП при охлаждении/нагреве имеют близкие значения для монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). МП характеризуются малыми интервалами прямого и обратного МП  $\Delta_1, \Delta_2 = 1 \div 5$  К и малым термическим гистерезисом  $\Delta T = 9 \div 12$  К. В монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) МП проходят в ферромагнитном состоянии, температура Кюри  $T_C > M_s$  и зависит от химического состава. В кристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  переход «ферромагнетик – парамагнетик» наблюдается при высоких температурах  $T_C = 406$  К, что на 100 К больше, чем в  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  ( $T_C = 307$  К).

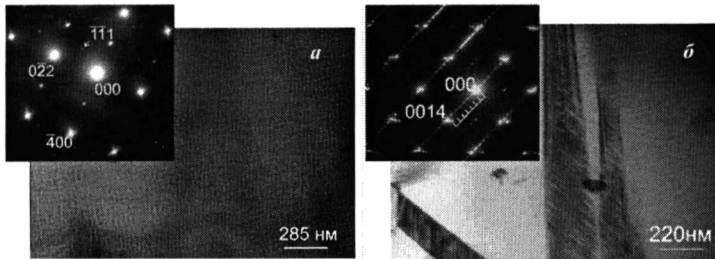


Рисунок 1 – Светлопольные изображения и соответствующие микроэлектроннограммы исходных монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ : высокотемпературная  $L2_1$ -фаза, присутствуют сверхструктурные рефлексы типа  $\{111\}$ , ось зоны  $[110]_{L10}$  (а);  $14M$ -мартенсит после деформации сжатием кристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ ,  $T = 274$  К  $\sim M_s$ ,  $\epsilon_{ит} = 0,8$  %, ось зоны  $[001]_{14M}$  (б)

В разделах 3.2 и 3.3 приведены результаты исследования ЭПФ и температурной зависимости критических напряжений образования мартенсита в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ . Показано, что величина ЭПФ зависит от ориентации и способа деформации (таблица 1, рисунки 2, 3).

Таблица 1 – Результаты теоретически рассчитанной деформации решетки  $\epsilon_0$ , величин  $\epsilon_{СVP}$  и  $\epsilon_{СVP+derw}$  [5] при  $L2_1(B2)-L1_0$ ,  $L2_1(B2)-14M$  МП и экспериментальные данные величины ЭПФ  $\epsilon_{SME}$  в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%)

| Ориентация | Структура мартенсита | Деформация сжатием         |                                 |                    |                                    | Деформация растяжением   |                               |                  |                                  |
|------------|----------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------|
|            |                      | $ \epsilon_{СVP} $ , % [5] | $ \epsilon_{СVP+derw} $ , % [5] | $ \epsilon_0 $ , % | $ \epsilon_{SME} $ , $(\pm 0,3)$ % | $\epsilon_{СVP}$ , % [5] | $\epsilon_{СVP+derw}$ , % [5] | $\epsilon_0$ , % | $\epsilon_{SME}$ , $(\pm 0,3)$ % |
| [001]      | 14M                  | 6,03                       | 6,38                            | –                  | 6,3;                               | 6,41                     | 6,41                          | –                | 8,1;                             |
|            | $L1_0$               | 6,25                       | 6,25                            | 6,2                | 6,3*                               | 6,27                     | 14,46                         | 13,5             | 12,5*                            |
| [011]      | 14M                  | 3,00                       | 2,95                            | –                  | 3,1 (6,3)                          | 3,94                     | 4,19                          | –                | 5,9                              |
|            | $L1_0$               | 3,06                       | 6,25                            | 6,2                |                                    | 4,11                     | 4,11                          | 4,1              |                                  |
| [012]      | 14M                  | 3,8                        | 4,2                             | –                  | 6,3                                | –                        | –                             | –                | 9,9                              |
|            | $L1_0$               | 4,1                        | 6,3                             | 6,2                |                                    | –                        | –                             | 9,9              |                                  |

Примечание: \* значения  $\epsilon_{SME}$  для монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%).

В таблице представлены результаты расчетов [5] с учетом образования внутренне-сдвинутых *CVP* (corresponding variants pairs) вариантов мартенсита ( $\epsilon_{CVP}$ ) и последующего раздвойнивания ( $\epsilon_{CVP+detw}$ ) при  $L2_1(B2)-L1_0, L2_1(B2)-14M$  МП.

Расчет деформации решетки  $\epsilon_0$  при  $L2_1-L1_0$  МП, проведенный в диссертационной работе, дает близкие значения к результатам расчета [5] с учетом раздвойнивания мартенсита ( $\epsilon_{CVP+detw}$ ) и совпадает с экспериментальной максимальной величиной ЭПФ  $\epsilon_{SME}$  для всех исследованных ориентаций при растяжении и сжатии (таблица 1).

Максимальные обратимые деформации  $\epsilon_{SME} = 12,5 (\pm 0,3) \%$  (при растяжении) и минимальные значения критических напряжений при  $T = M_f$   $\sigma_{cr}(M_f) = 1 (\pm 0,3)$  МПа (при сжатии) наблюдаются в [001]-кристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) (таблица 1, рисунки 2, 3). Низкие напряжения движения двойниковых границ  $\sigma_{cr}(M_f)$  в мартенсите являются критическим механическим параметром для наблюдения магнитоиндуцированной деформации при переориентации мартенситных вариантов под действием магнитного поля.

Для этого магнитная движущая сила должна быть больше или равна механической движущей силе, перемещающей двойниковые границы. Как показывают расчеты, магнитных напряжений  $\sigma_m$ , которые индуцирует магнитное поле, достаточно для переориентации вариантов под воздействием поля в монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) при  $T \sim M_f$ :

$$\sigma_m = K_u \cdot \epsilon_{tw}^{-1} = 1 \text{ МПа} = \sigma_{cr}(M_f), \quad (1)$$

где  $\epsilon_{tw}$  – деформация переориентации вариантов мартенсита,  $K_u$  – коэффициент магнитокристаллической анизотропии,  $K_u = 1,2 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$  для  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) при  $T = 300 \text{ К}$  [6].

Экспериментально показано, что во всех исследованных ориентациях монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  при растяжении и сжатии в температурном интервале от  $M_s$  до  $330 \text{ К} \div 360 \text{ К}$  имеет место последовательность развития  $L2_1-14M-L1_0$  МП под нагрузкой, которая при повышении температуры  $T > 360 \text{ К}$  меняется на  $L2_1-L1_0$ , что подтверждено электронномикроскопически (рисунком 4).

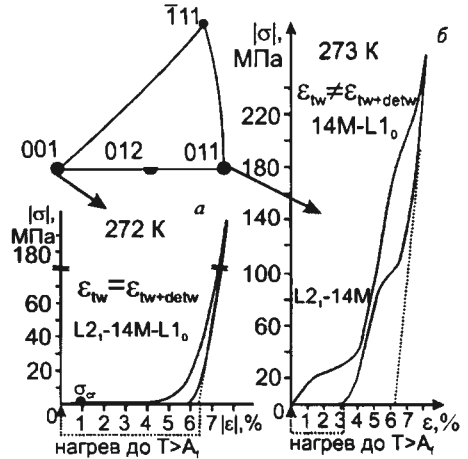


Рисунок 2 – Кривые  $\sigma(\epsilon)$  для [001]-монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (а) и [011]-кристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (б) при деформации сжатием

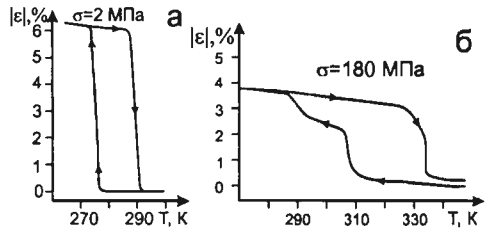


Рисунок 3 – Кривые  $\epsilon(T)$  для [001]-монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (а) и [011]-кристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (б) при деформации сжатием

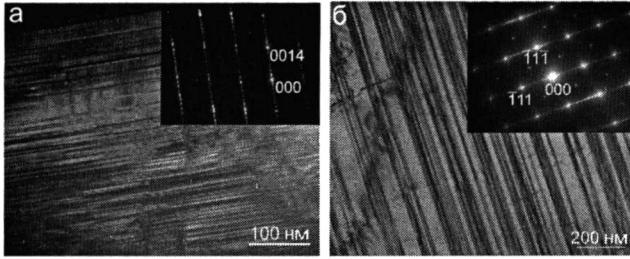


Рисунок 4 – Микроструктура мартенсита после испытаний монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ : 14M-мартенсит, ось зоны  $[001]_{14M}$ ,  $T=275(\pm 2)$  К,  $\varepsilon_{irr}=2\%$  (а);  $L1_0$ -мартенсит, ось зоны  $[110]_{L1_0}$ ,  $T=523(\pm 2)$  К,  $\varepsilon_{irr}=3\%$  (б)

Впервые установлена ориентационная зависимость и асимметрия стадийности на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$ , связанной со сменой последовательности МП в интервале температур развития МП под нагрузкой  $M_s < T < M_d$  ( $M_d$  – температура, при которой напряжения образования мартенсита достигают напряжений пластического течения высокотемпературной фазы, за  $M_d$  принимали максимум на зависимостях  $\sigma_{cr}(T)$ ). Стадийность проявляется как изменение коэффициента  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$  (рисунок 5) и наблюдается, если значения деформации превращения при образовании 14M- и  $L1_0$ -мартенситов различаются –  $\varepsilon_{CVP+det w}^{14M} \neq \varepsilon_{CVP+det w}^{L1_0}$  (таблица 1). Это имеет место в  $[011]$ -монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  при сжатии,  $[001]$ - и  $[012]$ -кристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при растяжении (таблица 1, рисунок 5). Стадии на кривых  $\sigma(\varepsilon)$  и  $\varepsilon(T)$ , связанные с развитием последовательно нескольких типов МП, появляются, если и деформация превращения, и напряжения, необходимые для образования 14M- и  $L1_0$ -мартенситов, отличаются друг от друга (рисунки 2, 3, б), что характерно для  $[011]$ -кристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  при сжатии. На зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  для этих кристаллов наблюдается тройная точка (рисунок 5, а). При напряжениях и температуре, соответствующей тройной точке, кристаллы могут находиться в трех структурных состояниях –  $L2_1$ , 14M или  $L1_0$ . Подобные  $\sigma(T)$  диаграммы с тройными точками также были обнаружены в других сплавах со сложностадийными МП [7]. Для изменения энтропии  $\Delta S$  вблизи тройной точки соотношение

$$\Delta S^{L2_1-L1_0} = \Delta S^{L2_1-14M} + \Delta S^{14M-L1_0} \quad (2)$$

для  $[011]$ -монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  выполняется, так как  $\Delta S^{L2_1-L1_0} = -0,778$  Дж/моль·К и  $\Delta S^{L2_1-14M} + \Delta S^{14M-L1_0} = -0,863 + 0,075 = -0,788$  Дж/моль·К. При расчете использовали экспериментальные значения коэффициента  $\alpha$ , за деформацию превращения  $\varepsilon_{tr}$  принимали максимальные значения обратимой деформации для каждого типа МП. Значения рассчитаны исходя из соотношения Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_{tr}} \quad (3)$$

При смене последовательности МП в температурном интервале  $M_s < T < M_d$  на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  не наблюдается стадийности, если деформация  $L2_1$ -14M МП равна деформации  $L2_1$ - $L1_0$  МП ( $\varepsilon_{CVP+det w}^{14M} = \varepsilon_{CVP+det w}^{L1_0}$  – таблица 1), как в  $[001]$ - и  $[012]$ - кристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) при деформации сжатием (рисунок 6).

Экспериментально показано, что для  $[001]$ -монокристаллов характерна сильная зависимость критических напряжений образования мартенсита от способа деформации – растяжения/сжатия (рисунок 6).

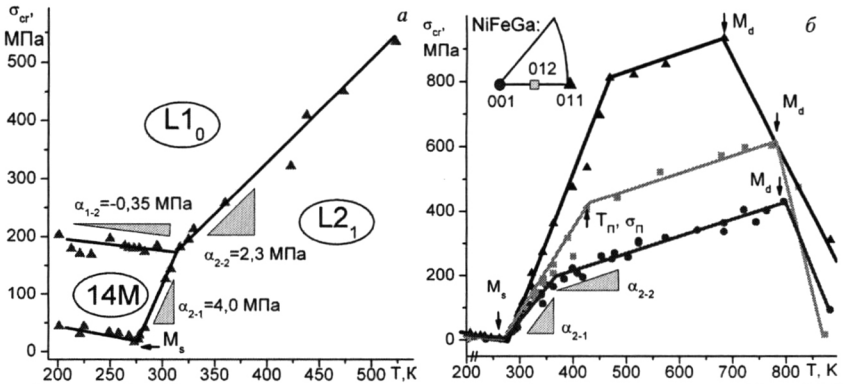


Рисунок 5 – Зависимость критических напряжений от температуры  $\sigma_{cr}(T)$  в [011]-монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  при сжатии (а) и [001]-, [012]-, [001]-монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  при растяжении (б)

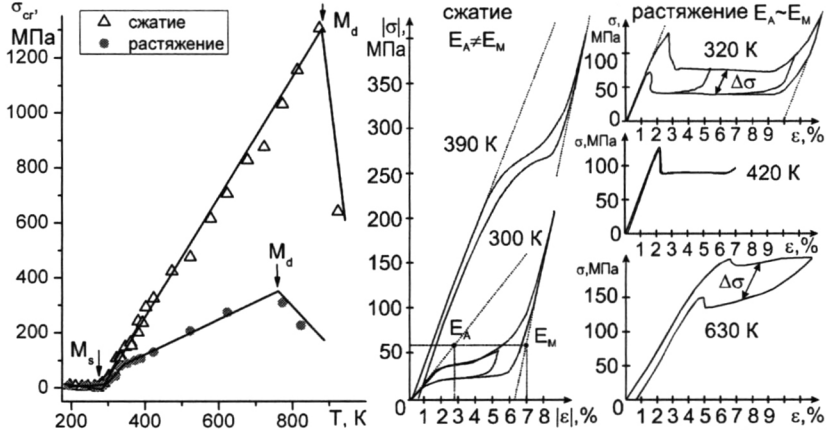


Рисунок 6 – Зависимость критических напряжений от температуры  $\sigma_{cr}(T)$  в [001]-монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  при изменении способа деформации и соответствующие кривые  $\sigma(\epsilon)$  при деформации сжатием и растяжением

Таким образом, температурная зависимость напряжений образования мартенсита  $\sigma_{cr}(T)$  в интервале температур  $M_s < T < M_d$  определяется ориентацией кристалла и способом деформации – растяжением/сжатием (рисунки 5 и 6). Рост критических напряжений в области  $M_s < T < M_d$  и их зависимость от ориентации, способа деформации и уровня внешних приложенных напряжений описывается обобщенным уравнением Клапейрона – Клаузиуса [6]:

$$\frac{d\sigma_{cr}}{dT} = - \frac{\Delta S}{\epsilon_0 + \frac{|\sigma_{cr}|(E_A - E_M)}{E_A E_M}}, \quad (4)$$

где изменение линейных размеров тела (деформация превращения  $\epsilon_r$ ) связывается с деформацией решетки при МП  $\epsilon_0$  и с упругим удлинением/сжатием  $\Delta\epsilon$  из-за различия

модулей упругости между аустенитом  $E_A$  и мартенситом  $E_M$ . Величина  $\Delta\varepsilon$  может быть как положительной, так и отрицательной [8]:

$$\varepsilon_{ir} = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon = \varepsilon_0 + \left[ \frac{1}{E_M} - \frac{1}{E_A} \right] |\sigma_{cr}|. \quad (5)$$

В случае равенства модулей упругости  $E_A = E_M$ ,  $\Delta\varepsilon = 0$  и деформация превращения соответствует деформации решетки  $\varepsilon_{ir} = \varepsilon_0$ . Для расчетов использовались эффективные значения модулей упругости  $E_A$  и  $E_M$  (рисунок 6). Из рисунка видно, что при сжатии модули различны –  $E_A < E_M$ , что также установлено в [9], а при деформации растяжением  $E_A$  и  $E_M$  близки. Однако для более корректного сравнения необходимо получить стадию упругой деформации мартенсита достаточной протяженности, что затруднено в связи с высокой хрупкостью образцов. Расчет соотношения коэффициентов  $\alpha_{раст}/\alpha_{сж}$  с учетом разницы эффективных модулей упругости  $E_A$  и  $E_M$  дает хорошее согласие с экспериментальными значениями  $\alpha_{раст}/\alpha_{сж}$  для монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%).

Таким образом, впервые дано теоретическое обоснование асимметрии критических напряжений образования мартенсита при изменении способа деформации в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%), основанное на обобщенном уравнении Клапейрона – Клаузиуса, учитывающем влияние ориентации, способа деформации, уровня критических напряжений и различие модулей упругости аустенита и мартенсита на деформацию превращения.

В разделе 3.4 представлены результаты исследования СЭ. Во всех исследуемых ориентациях монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) наблюдается высокотемпературная СЭ при  $T > 373$  К (рисунок 6, таблица 2). На основе экспериментальных данных определены условия, необходимые для наблюдения высокотемпературной СЭ в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Схема (рисунок 7), демонстрирующая условия формирования высокотемпературной СЭ, разработана на основе схемы Отцука – Вэймана [7] и учитывает ориентационную зависимость критических напряжений образования мартенсита под нагрузкой в области  $M_s < T < M_d$ .

Таблица 2 – Температурный интервал СЭ в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%)

| Свойства                        | Деформация сжатием          |       |                         |       | Деформация растяжением      |       |                         |       |
|---------------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|-------|-----------------------------|-------|-------------------------|-------|
|                                 | $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ |       | $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ |       | $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ |       | $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ |       |
|                                 | [001]                       | [001] | [011]                   | [012] | [001]                       | [001] | [012]                   | [011] |
| $\alpha_{2-1}$ , МПа/К          | 2,0                         | 2,1   | 4,0                     | 3,1   | 1,6                         | 1,7   | 2,3                     | 4,0   |
| $\alpha_{2-2}$ , МПа/К          |                             |       | 2,3                     |       | 0,6                         | 0,5   | 0,5                     | –     |
| $T_{SE1}$ , ( $\pm 2$ ) К       | 288                         | 283   | 283                     | 285   | 315                         | 283   | 283                     | 284   |
| $T_{SE2}$ , ( $\pm 2$ ) К       | 423                         | 448   | 473                     | 365   | 720                         | 703   | 678                     | 400   |
| $\Delta T_{SE}$ , ( $\pm 2$ ) К | 135                         | 165   | 190                     | 80    | 405                         | 420   | 395                     | 115   |

Температура конца интервала СЭ  $T_{SE2}$  определяется достижением напряжений  $\sigma_{cr}^{pl}$ , при которых рост кристаллов мартенсита сопровождается локальной пластической деформацией, препятствующей обратному МП. Следовательно, минимальный интервал развития СЭ ( $\Delta T_{SE}^I$ ) имеют монокристаллы, которые характеризуются большими значениями  $\alpha = 3,1 \div 4,0$  МПа/К (рисунок 7, таблица 2). Максимальный температурный интервал развития СЭ  $\Delta T_{SE}^3 \sim 400$  К наблюдается при растяжении [001]- и [012]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и [001]- кристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ , в которых на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  присутствуют две стадии, связанные со сменой последовательности МП,

и вторая стадия имеет низкие значения  $\alpha = 0,5 \div 0,6$  МПа/К. Значение  $\Delta T_{SE}$  в этих кристаллах является максимальным среди других сплавов с термоупругими МП. Сверхэластичные свойства проявляются в монокристаллах как в ферромагнитном ( $T < T_C$ ), так и в парамагнитном состояниях при ( $T > T_C$ ).

В работе представлены результаты исследования зависимости величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  от температуры, ориентации и способа деформации. Закономерности изменения величины механического гистерезиса с ростом температуры испытания (увеличение, немонотонный характер изменения и постоянство механического гистерезиса) зависят от ориентации кристалла и способа деформации.

При растяжении [011]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и сжатии [001]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) механический гистерезис слабо зависит от температуры (рисунок 8). Исключением является интервал температур  $T = 330 \div 360$  К, где резкое увеличение механического гистерезиса связано с изменением последовательности МП с  $L_{21}$ -14M на  $L_{21}$ - $L_{10}$ . Семислойный 14M-мартенсит, как известно [5], характеризуется малой величиной гистерезиса, поскольку содержит высокую плотность двойников, и несоответствие решеток 14M- и  $L_{21}$ -фаз при МП мало, что обеспечивает низкую силу трения при движении межфазной границы [5]. Малая величина гистерезиса при образовании 14M-мартенсита, по сравнению с  $L_{10}$ -мартенситом, проявляется и на кривых  $\sigma(\epsilon)$  при сжатии [011]-монокристаллов (рисунок 9).

В [001]- и [011]-ориентациях при сжатии раздвойникование кристаллов мартенсита не вносит вклада в деформацию превращения при образовании 14M- и  $L_{10}$ -мартенситов  $\epsilon_{CVP}^{14M} = \epsilon_{CVP+det w}^{14M}$ ,  $\epsilon_{CVP}^{L_{10}} = \epsilon_{CVP+det w}^{L_{10}}$  (таблица 1). В этом случае под воздействием напряжений раздвойникование мартенсита не происходит и плоскость габитуса не отклоняется от инвариантной плоскости. Поэтому увеличение внешних приложенных напряжений с ростом температуры не оказывает влияния на двойниковую структуру мартенсита, чем и объясняется слабая зависимость механического гистерезиса от температуры (рисунок 8, а, б).

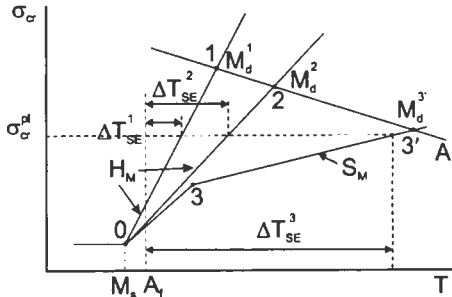


Рисунок 7 – Схема, описывающая формирование высокотемпературной СЭ

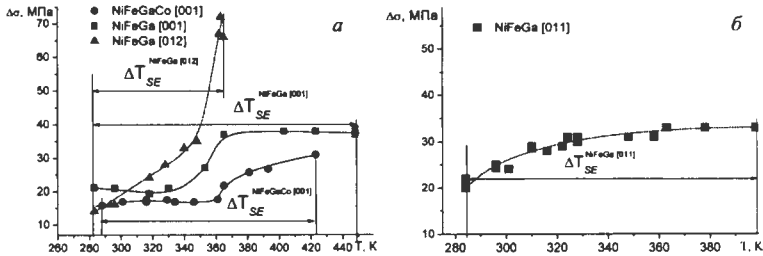


Рисунок 8 – Зависимость механического гистерезиса от температуры  $\Delta\sigma(T)$  для «жестких» монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ : [001]-, [012]-монокристаллы  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  при сжатии (а); [011]-монокристаллы  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  при растяжении (б)

При сжатии [012]- и [011]-кристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  вклад в деформацию превращения дает раздвойнивание  $L1_0$ -мартенсита ( $\epsilon_{CVP}^{L1_0} \neq \epsilon_{CVP+detw}^{L1_0}$  – таблица 1).

В этом случае раздвойнивание кристаллов мартенсита под действием нагрузки вызывает отклонение плоскости габитуса от инвариантной плоскости, что, в свою очередь, приводит к увеличению рассеяния энергии. Поэтому с ростом температуры испытания и критических напряжений образования мартенсита наблюдается увеличение гистерезиса (рисунок 8,а).

В [001]-, [012]-монокристаллах, в которых при деформации растяжением СЭ развивается в широком интервале температур более 400 К, наблюдается немонотонная зависимость

величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  от температуры (рисунок 10). На данной зависимости можно выделить четыре температурных интервала. В первом интервале значения гистерезиса увеличиваются, что связано с изменением последовательности МП под нагрузкой от  $L2_1-14M-L1_0$  к  $L2_1-L1_0$ .

Аномальное уменьшение значений механического гистерезиса до 1÷4 МПа во втором температурном интервале при  $T \sim 420$  К может быть связано, во-первых, с различной последовательностью прямого и обратного МП. Во-вторых, с влиянием напряжений на по-

стоянные решетки  $L2_1$ -фазы и  $L1_0$ -мартенсита при механических испытаниях в условиях высоких напряжений. Уменьшение гистерезиса наблюдается как в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ , которые при данных температурах находятся в парамагнитном состоянии ( $T_C = 307$  К), так и в  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  в ферромагнитном состоянии ( $T_C = 406$  К). Это свидетельствует о том, что данное явление не связано с магнитной подсистемой монокристаллов. В [001]-монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  низкие значения механического гистерезиса  $\Delta\sigma \sim 3$  МПа наблюдаются также ниже температуры Кюри  $T < T_C$  перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Следовательно, в этих кристаллах возможно реализовать обратимые магнитоиндуцированные деформации.

В третьем температурном интервале (530 К ÷ 560 К) наблюдается увеличение механического гистерезиса. Гистерезис имеет максимальные значения в [001]- и [012]-кристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  ( $\Delta\sigma = 200$  МПа и  $\Delta\sigma = 300$  МПа) по сравнению с [001]-кристаллами  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$   $\Delta\sigma = 65$  МПа (рисунок 10). Экспериментально показано, что легирование кобальтом повышает стабильность монокристаллов при высокотемпе-

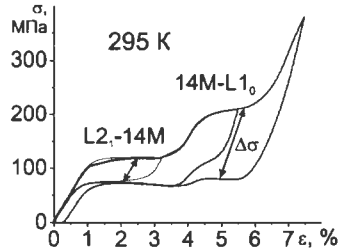


Рисунок 9 – Кривая  $\sigma(\epsilon)$  для [011]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  при деформации сжатием

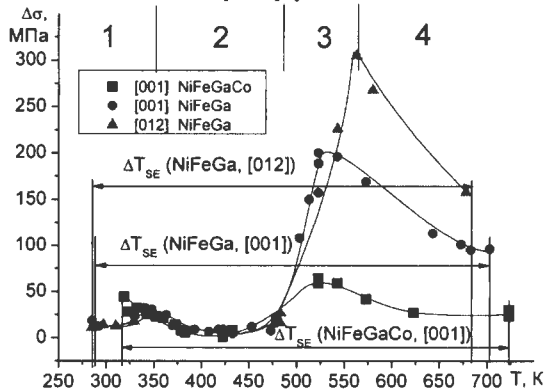


Рисунок 10 – Зависимости механического гистерезиса от температуры  $\Delta\sigma(T)$  для [001]-, [012]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и [001]-монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  при растяжении

ратурных испытаниях. Кристаллы  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  отличаются низкими напряжениями  $\sigma_{cr}$  образования мартенсита при  $T = 530 \text{ K} \div 560 \text{ K}$  (рисунки 5 и 6). В [001]- и [012]-кристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  уровень напряжений выше и развитие МП под нагрузкой при  $T = 530 \text{ K} \div 560 \text{ K}$  сопровождается дислокационным скольжением, что приводит к широкому механическому гистерезису (рисунок 11).

При  $T > 560 \text{ K}$  (четвертый интервал) наблюдается уменьшение механического гистерезиса. В этом интервале происходит выделение когерентных дисперсных частиц, что вызывает увеличение прочности высокотемпературной фазы за счет эффектов дисперсионного твердения и подавление процессов дислокационного скольжения при развитии МП. Поэтому было проведено исследование влияния старения на развитие термоупругих МП при охлаждении нагретом и под нагрузкой. Результаты исследований представлены в разделе 3.5.

Старение проводили на [011]-монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  (ат.%) при температурах от  $473(\pm 5) \text{ K}$  до  $1473(\pm 5) \text{ K}$  с шагом в  $100 \text{ K}$  в течение 1 часа с последующей закалкой в воду комнатной температуры или охлаждением на воздухе. Экспериментально показано, что термообработки при  $T = 473 \div 673 \text{ K}$  оказывают слабое влияние на температуры МП, величину температурных интервалов, термический и механический гистерезисы. Кристаллы после старения при  $T = 473 \div 673 \text{ K}$  находятся в однофазном состоянии, и высокотемпературная фаза имеет  $L2_1$ -структуру, так же, как и в монокристаллах после роста.

При старении при  $T = 773 \text{ K}$  происходит выделение дисперсных частиц  $\gamma$ -фазы размером до  $35 \text{ nm}$  и объемной долей  $2(\pm 0,3) \%$ . Выделение частиц вызывает увеличение температурных интервалов прямого и обратного МП, изменение морфологии мартенсита охлаждения – измельчение кристаллов (рисунок 12), однако сохраняет последовательность  $L2_1$ - $14M$ - $L1_0$  МП под нагрузкой и механический гистерезис, характерные для кристаллов после роста и старения при  $T = 473 \div 673 \text{ K}$  (рисунок 13, а, б). Старение при  $773 \text{ K}$  не изменяет вид кривых  $\sigma(\epsilon)$ , МП протекает с низким коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta = d\sigma/d\epsilon$ . Дисперсные частицы наследуются кристаллами мартенсита без изменения условий их зарождения и роста.

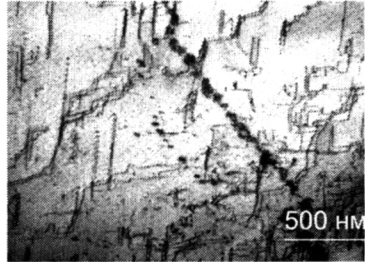


Рисунок 11 – Дислокационная структура [001]-монокристалл  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  после деформации растяжением при  $T = 543(\pm 2) \text{ K}$ ,  $\epsilon_{cr} = 6(\pm 0,3) \%$ ,  $\epsilon_{irr} = 1 \%$

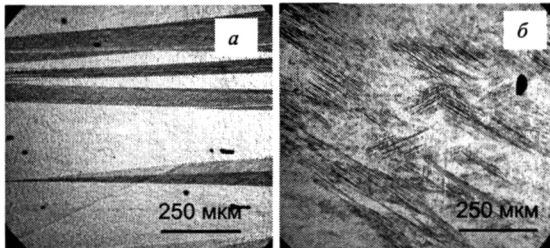


Рисунок 12 – Оптическая металлография мартенсита охлаждения в монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ : после роста (а); после старения при  $773 \text{ K}$  (б)

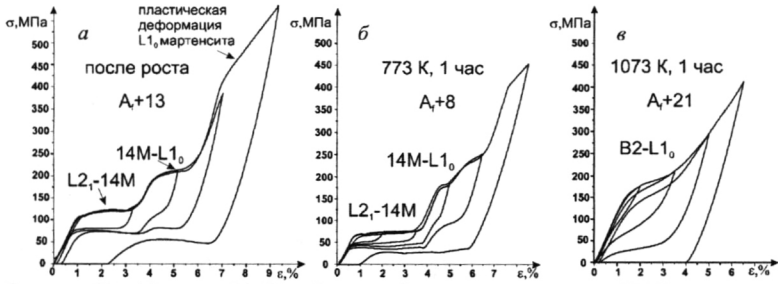


Рисунок 13 – Кривые  $\sigma(\varepsilon)$  ( $T > A_f$ ) при деформации сжатием для [011]-монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  после роста и термических обработок

При температурах старения  $T \geq 873$  К происходит выделение крупных частиц  $\gamma$ -фазы размером 500–600 нм и объемной долей  $4 \div 5 (\pm 0,3)$  %. Старение при  $T \geq 873$  К вызывает изменение структуры высокотемпературной фазы с  $L2_1$  на  $B2$  (рисунок 14), изменение последовательности МП от  $L2_1$ - $14M$ - $L1_0$  к  $B2$ - $L1_0$ , увеличение значений коэффициента  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$  (рисунок 13). Дисперсные частицы являются источниками зарождения нескольких вариантов мартенсита, и вариант-вариант-взаимодействие определяет высокие значения коэффициента деформационного упрочнения, широкий механический гистерезис и его зависимость от степени деформации.

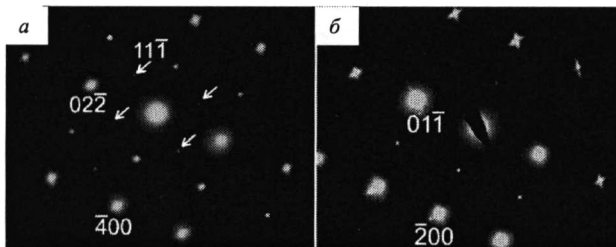


Рисунок 14 – Микроэлектронграммы, полученные от высокотемпературной фазы монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ : исходное состояние после роста, ось зоны [011] $_{L2_1}$  (а); после термообработки при  $T = 973$  К, ось зоны [011] $_{B2}$  (б)

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показано, что в монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) после роста при охлаждении/нагреве в свободном состоянии наблюдаются термоупругие  $L2_1$ - $14M$  мартенситные превращения, которые характеризуются малыми температурными интервалами прямого и обратного превращения  $\Delta_1 = M_s - M_f$ ,  $\Delta_2 = A_s - A_f = 1 \div 5$  К, малым термическим гистерезисом  $\Delta T = 9 \div 12$  К и являются переходами первого типа ( $A_s > M_s$ ). Выделение дисперсных частиц  $\gamma$ -фазы размером от 20 нм до 25 мкм приводит к измельчению кристаллов мартенсита по сравнению с монокристаллами после роста, росту  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  до  $20(\pm 2)$  К, увеличению запасенной упругой энергии, и мартенситные превращения становятся переходами второго типа ( $A_s < M_s$ ).

2. В монокристаллах  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  и  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) после роста при температурах вблизи  $M_s$  под нагрузкой обнаружена  $L2_1$ - $14M$ - $L1_0$  последовательность мартенситных превращений. Расчет деформации решетки при  $L2_1$ - $L1_0$  мартенситных превращениях

дает близкие значения к экспериментальной максимальной величине эффекта памяти формы для всех исследованных в работе ориентаций при растяжении и сжатии.

3. Температурная зависимость критических напряжений образования мартенсита  $\sigma_c(T)$  в интервале температур  $M_s < T < M_d$  определяется ориентацией кристалла, способом деформации – растяжением/сжатием и описывается обобщенным уравнением Клапейрона – Клаузиуса, учитывающим влияние ориентации, способа деформации, уровня приложенных напряжений и различие модулей упругости высокотемпературной фазы и мартенсита на деформацию превращения.

4. В исходных монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) во всех исследованных ориентациях при растяжении и сжатии в температурном интервале от  $M_s$  до  $330 \div 360$  К имеет место последовательность  $L2_1$ -14M- $L1_0$  мартенситных превращений, которая при  $T > 360$  К меняется на  $L2_1$ - $L1_0$ . Выяснены условия появления стадийности на зависимости  $\sigma_c(T)$ , связанные со сменой последовательности мартенситных превращений при  $M_s < T < M_d$  в зависимости от ориентации и способа деформации: одна стадия наблюдается, если деформация превращения  $L2_1$ -14M равна деформации превращения для  $L2_1$ - $L1_0$ , две стадии имеют место, если деформация превращения для  $L2_1$ -14M меньше, чем для  $L2_1$ - $L1_0$  превращения.

5. Температурный интервал развития сверхэластичности в монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%) после роста зависит от ориентации и способа деформации. Впервые в [001]- и [012]-монокристаллах при растяжении обнаружен anomalно большой температурный интервал сверхэластичности от 300 К до 720 К. Сформулированы условия для наблюдения высокотемпературной сверхэластичности: 1) сочетание высокого уровня критических напряжений пластического течения высокотемпературной фазы  $\sigma_c(M_d)$  и низких критических напряжений образования мартенсита  $\sigma_c(M_s)$ :  $\sigma_c(M_d)/\sigma_c(M_s) > 80$ ; 2) низкие значения величины  $\alpha = d\sigma_c/dT$ , которая описывает рост напряжений образования мартенсита с температурой. Высокие значения  $\alpha = d\sigma_c/dT$  в [001]-, [011]-, и [012]-монокристаллах при сжатии и [011]-кристаллах при растяжении приводят к узкому интервалу развития высокотемпературной сверхэластичности от 373 К до 473 К.

6. Экспериментально установлена немонотонная зависимость величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  от температуры испытания в [001]-, [012]-ориентациях кристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  и  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат.%). Показано, что в интервале температур от 340 К до 420 К механический гистерезис уменьшается от 35 ( $\pm 0,5$ ) МПа до 1÷5 ( $\pm 0,5$ ) МПа, а затем возрастает при  $T \sim 520$  К до  $\sim 300$  МПа.

Предполагается, что anomalно низкие значения рассеянной энергии связаны с влиянием внешних напряжений на постоянные решеток  $L2_1$ -фазы и  $L1_0$ -мартенсита и существованием тройной точки на фазовой диаграмме  $\sigma_c(T)$ .

7. Экспериментально показано, что дисперсные частицы  $\gamma$ -фазы, образующиеся при старении, приводят к изменению закономерностей развития мартенситных превращений при растяжении и сжатии в [011]-монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  (ат.%), по сравнению с исходными кристаллами после роста:

- выделение дисперсных частиц размером до 35 нм и объемной долей 2 ( $\pm 0,3$ ) % сохраняет последовательность превращений  $L2_1$ -14M- $L1_0$ , не изменяет вида кривых  $\sigma(\epsilon)$  с низким коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta = d\sigma/d\epsilon$ . Дисперсные частицы наследуются кристаллами мартенсита без изменения условий зарождения и роста мартенсита;

- выделение крупных частиц размером более 300 нм и объемной долей 4÷5 ( $\pm 0,3$ ) % приводит к изменению последовательности мартенситных превращений от  $L2_1$ -14M- $L1_0$  к  $B2$ - $L1_0$ , увеличению значений коэффициента  $\theta = d\sigma/d\epsilon$ . Дисперсные частицы являются ис-

точниками зарождения нескольких вариантов мартенсита, и это, в свою очередь, определяет «турбулентный» характер мартенситных превращений, развитие превращения в одну стадию.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Maier H. Закономерности развития термоупругих мартенситных превращений под сжимающей нагрузкой в [011]-монокристаллах ферромагнитного сплава Ni-Fe-Ga // Известия вузов. Сер. Физика. – 2011. – № 12. – С. 116–118.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Кириллов В.А., Тимофеева Е.Е. и др. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 8. – С. 96–108.
3. Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Казанцева Л.П., Чумляков Ю.И., Maier H. Влияние термической обработки на закономерности термоупругих мартенситных превращений в ферромагнитных монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  // Известия вузов. Сер. Физика. – 2010. – № 11. – С. 96–98.
4. Panchenko E., Chumlyakov Y., Maier H.J., Timofeeva E., Karaman I. Tension/compression asymmetry of functional properties in [001]-oriented ferromagnetic Ni-Fe-Ga-Co single crystals // *Intermetallics*. – 2010. – V. 18. – P. 2458–2463.
5. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Тимофеева Е.Е., Казанцева Л.П., Maier H.J. Ориентационная зависимость высокотемпературной сверхэластичности в ферромагнитных монокристаллах Ni-Fe-Ga // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 2. – С. 22 - 29.
6. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Победенная З.В. и др. Высокотемпературная сверхэластичность в монокристаллах Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Fe-Ga, Ti-Ni // Известия вузов. Сер. Физика. – 2008. – Т. 51, № 10. – С. 19–37.
7. Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. Закономерности термоупругих мартенситных превращений в гетерофазных ферромагнитных монокристаллах  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  // Известия вузов. Сер. Физика. – 2007. – № 10. – С. 24–27.
8. Твердохлебова А.В., Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Чумляков Ю.И. Эффект памяти формы и сверхэластичность в ферромагнитных [001]-монокристаллах Ni-Fe-Ga при деформации растяжением и сжатием // Известия вузов. Сер. Физика. – 2006. – № 3. Приложение. – С. 72–74.
9. Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. Развитие термоупругих мартенситных превращений в нанокompозитах на основе гетерофазных монокристаллов в Ni-Fe-Ga // IV Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011: сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 439.
10. Panchenko E., Chumlyakov Y., Timofeeva E., Karaman I., Maier H.J. Asymmetry of functional properties in single crystal Ni-Fe-Ga-(Co) ferromagnetic shape memory alloys // *Extended Abstracts of 3rd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys*. – Dresden, 2011. – P. 91–92.
11. Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. Развитие мартенситных превращений при изменении температуры и под нагрузкой в структурно-неоднородных монокристаллах Ni-Fe-Ga-(Co) // V Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур, ПРОСТ-2010»: сборник трудов конференции. – Москва, 2010. – С. 167.
12. Панченко Е.Ю., Казанцева Л.П., Тимофеева Е.Е., Чумляков Ю.И., Maier H. Влияние бимодальной микроструктуры на закономерности термоупругих мартенситных пре-

вращений в ферромагнитных монокристаллах Ni-Fe-Ga-(Co) // XIX петербургские чтения по проблемам прочности: сборник материалов. Ч. 1. – СПб., 2010. – С. 311–313.

13. Тимофеева Е.Е., Казанцева Л.П., Панченко, Е.Ю., Чумляков Ю.И. Особенности термоупругих мартенситных превращений в гетерофазных монокристаллах Ni-Fe-Ga-Co // Актуальные проблемы прочности: сборник трудов XLVIII Международной конференции, посвященной памяти М.А. Криштал – Тольятти: ТГУ, 2009. – С. 211–213.

14. Тимофеева Е.Е. Функциональные свойства [012]-монокристаллов  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  // Физика и химия высокоэнергетических систем: сборник материалов IV Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: ТЛМ-Пресс, 2008. – С. 146–150.

15. Timofeeva E., Panchenko E., Chumlyakov Y. Orientation dependence of shape memory effect and superelasticity in ferromagnetic  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  single crystals under compression // Proceedings of the 13<sup>th</sup> International scientific and practical conference of students, post-graduates and young scientists «Modern technique and technologies MTT' 2007». – Tomsk, 2007. – P. 94-96.

#### Список использованной литературы

1. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Ховайло В.В. и др. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176, № 8.

2. Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O'Handley R.C., Kokorin V.V. Large magnetic-field-induced strains in  $Ni_2MnGa$  single crystals // Applied Physics Letters. – 1996. – V. 69. – P. 1966.

3. Sutou Y., Kamiya N., Omori T., Kainuma R., Ishida K. Stress-strain characteristics in Ni-Ga-Fe Ferromagnetic Shape Memory Alloys // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 84. – P. 1275–1277.

4. Oikawa K., Ota T., Ohmori T., Tanaka Y., etc. Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloys // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – P. 5201.

5. Efstathiou C., Schitoglu H., Carroll J., etc. Full-field strain evolution during intermartensitic transformations in single-crystal  $NiFeGa$  // Acta Materialia. – 2008. – V. 56. – P. 3791–3799.

6. Morito H., Fujita A., Oikawa K., etc. Magnetic anisotropy in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys in the single-variant state // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – P. 076001.

7. Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge University PRESS. – 1998. – 284 p.

8. Liu Y., Yang H. The concern of elasticity in stress-induced martensitic transformation in Ti-Ni // Materials Science and Engineering. – 1999. – A 260. – P. 240–245.

9. Liu Z.H., Wu G.H., Liu Y. Stress-induced martensitic transformation of a  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  single crystal in compression // Intermetallics. – 2006. – V. 14. – P. 1493–1500.

102

Тираж 100. Заказ 1202.  
Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники.  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.  
Тел. 533018.